Der Einfluß der Substitution auf die Elektronenaustauschgeschwindigkeit am Beispiel aromatischer Nitroverbindungen

Den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gerd von Coll
aus
Nürnberg

1986 № 194

Der Einfluß der Substitution auf die Elektronenaustausch-geschwindigkeit am Beispiel aromatischer Nitroverbindungen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Gerd von Coll

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1986

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Professor Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatter: Professor Dr. F. Dickert

Diese Arbeit wurde von Oktober 1980 bis Ausgust 1985 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Professor Dr. W. Jaenicke danke ich für das interessante Thema, für sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen.

Bei Herrn Professor Dr. F. Dickert möchte ich mich für die Aufnahme von NMR-Spektren und für Diskussionen bedanken.

Weiterhin danke ich auch allen Kollegen, die mir die Arbeit erleichtert haben, besonders den Herren Dr. R. Gassen, Dr. G. Grampp, R. Beinhölzl, W. Harrer und H. Wedler.

Herrn Dr. G. Stiegler bin ich für Hinweise zur Benutzung seines Simulationsprogrammes dankbar.

Für die Anfertigung der Zeichnungen möchte ich Frau B. Ehlert danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung und Problemstellung	3
3. Apparatives	8
4. Verwendete Substanzen	13
4.1. Nitroverbindungen	13
4.2. Sonstige Substanzen	17
4.3. Ansatz der Lösungen	17
5. Ermittlung der zur Auswertung der ESR-spektroskopischen Elektronenaustauschmessungen benötigten Daten	18
5.1. ESR-Spektren der Radikalanionen der Halogennitrobenzole	19
5.1.1. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol	19
5.1.2. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol	21
5.1.3. ESR-Messungen bei den übrigen Halogennitrobenzolderivaten	21
5.2. ESR-Spektren der Radikalanionen der Dinitronaphthaline	22
5.2.1. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,6-Dinitronaphthalin	22
5.2.2. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,7-Dinitronaphthalin	25
5.2.3. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-Dinitronaphthalin	29
5.2.4. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,7-Dinitronaphthalin	31
5.3. Zusammenstellung der ESR-Daten für die untersuchten Nitroverbindungen	33
6. Weitere Meßergebnisse und Ermittlung der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten	35
6.1. Polarographische Messungen	35
6.2. Dichtemessungen	39
6.3. Viskositätsmessungen	40
6.4. ESR-spektroskopische Elektronenaustauschmessungen	42
6.5. Dipolmomentbestimmung von 2,7-Dinitronaphthalin	57
7. Diskussion	59
7.1. Berechnung der inneren Reorganisationsenergie	59

7.2. Bestimmung der äußeren Reorganisationsenergie mit dem Kugelmodell 61
7.3. Vergleich der ΔG^{*}(298 K)-Werte nach dem Kugelmodell mit dem Experiment 62
7.4. Ellipsoidmodell für die äußere Reorganisationsenergie 63
7.5. Beitrag der Ion-Dipol-Wechselwirkung 64
7.6. Diskussion nach dem Mehrsphärenmodell 67
7.7. Verschiedene Korrelationsmöglichkeiten zwischen Spindichten und Geschwindigkeitsparametern 69

8. Anhang 80
8.1. Darstellung der Halogenverbindungen 80
8.1.1. Darstellung von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol 80
8.1.2. Darstellung von 2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol 80
8.1.3. Darstellung von 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol 81
8.1.4. Darstellung von 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dinitrobenzol 81
8.1.5. Darstellung von Pentabromnitrobenzol 81
8.2. Darstellung der Dinitronaphthaline 81
8.2.1. Darstellung von 1,2-Dinitronaphthalin 81
8.2.2. Darstellung von 1,4-Dinitronaphthalin 82
8.2.3. Darstellung von 1,6-Dinitronaphthalin 82
8.2.4. Darstellung von 1,7-Dinitronaphthalin 82
8.2.5. Darstellung von 2,6-Dinitronaphthalin 82

9. Literaturverzeichnis 83

1. Zusammenfassung

Bei der klassischen Theorie des Elektronenaustausches spielen neben Kraftkonstanten und Unterschieden der Bindungslängen Größe und Abstand der Reaktanden sowie Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels eine Rolle. Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist, ob zusätzlich die Stellung der Substituenten und die Ladungsverteilung im Molekül von Einfluß sind.

Verschiedene Halogennitrobenzolderivate, Mononitronaphthaline und alle Dinitronaphthaline mit Ausnahme des 2,3-Dinitronaphthalins wurden in N,N-Dimethylformamid untersucht. Die Radikale erhielt man durch Reduktion aus der Neutralsubstanz auf elektrochemischem Weg. Als Meßmethode wurde die ESR-Spektroskopie verwendet, wobei die Geschwindigkeitskonstante k aus der Linienverbreiterung bestimmt wurde. Die Auswertung erfolgte durch Simulation mit einem Programm.

Bei polarographischen Untersuchungen an Quecksilbertropfelektroden wurde gefunden, daß die erste Stufe bei den halogenhaltigen Substanzen, vermutlich wegen Halogenidabspaltung aus dem Radikal, nicht reversibel und bei den nicht halogenhaltigen Substanzen reversibel ist.

Zur Auswertung der kinetischen ESR-Spektren war es erforderlich, Kopplungskonstanten und Grundlinienbreiten einiger Radikalanionen zu bestimmen. Dafür waren allerdings - in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der polarographischen Messungen - die Radikale vieler Halogennitrobenzolderivate zu kurzlebig. Wegen Reaktion mit dem Lösungsmittel konnten 1,2- und 1,3-Dinitronaphthalin nicht untersucht werden.

Die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten k lagen im Bereich von $3{,}3 \cdot 10^8$ l/Mol·s bis $4 \cdot 10^9$ l/Mol·s bei 298 K. Die Aktivierungsgrößen $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$ wurden aus der Temperaturabhängigkeit von k ermittelt. Für $\Delta H^{\neq}$ ergaben sich Werte zwischen 0,02 kJ/Mol und 15,7 kJ/Mol, die Aktivierungsentropien waren alle negativ. Die Messungen beim 1,8-Dinitronaphthalin konnten wegen sterischer Hinderung der Nitrogruppen nicht interpretiert werden.

Nach der klassischen Theorie erhält man zwar eine richtige Größenordnung der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten, aber eine Anordnung der Verbindungen unter dem Aspekt, wie schnell das Elektron übertragen werden kann, führt zu einer falschen Reihenfolge. Die für den heterogenen Elektronenübergang beschriebene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskon-

stanten von den Kopplungskonstanten der Stickstoffkerne und den Radien konnte bei dem hier vorliegenden homogenen Austauschfall mit den untersuchten Verbindungen nicht gefunden werden.

Lineare Beziehungen bestehen zwischen den $\Delta H^{\ddagger}$-Werten und der größten vorkommenden Kopplungskonstante der Protonen bzw. Stickstoffkerne. Ausnahmen hiervon stellen 1,4- und 2,6-Dinitronaphthalin dar, deren ESR-Spektren eine geringe Gesamtbreite aufweisen. Da diese nur vom Absolutbetrag der Kopplungskonstanten abhängt, sind bei den beiden Verbindungen die Spindichten an den einzelnen Zentren klein und die Elektronenübertragung wäre überall denkbar. Außer für 1-Nitronaphthalin und 2,6-Dinitronaphthalin ergab sich ein weiterer Zusammenhang zwischen $\Delta G^{\ddagger}$(298 K) und dem Quotienten aus der jeweils auftretenden maximalen Kopplungskonstante und dem dazugehörigen Spinpolarisationsparameter. Wählt man beim 2,6-Dinitronaphthalin als Koordinate die Summe über alle experimentell gefundenen Ringspindichten, so kommt auch dieser Punkt auf der Geraden zu liegen.

Entscheidend für den Elektronenaustausch ist vermutlich die Abhängigkeit der $\Delta H^{\ddagger}$-Werte von der größten vorkommenden Kopplungskonstante der Protonen (d.h., von der größter vorkommenden Spindichte).

2. Einleitung und Problemstellung

Elektronenaustauschreaktionen gehören in der Chemie mit zu den einfachsten Prozessen, denn dabei müssen Bindungen weder geknüpft noch gebrochen werden. Deshalb könnte man erwarten, daß der eigentliche Elektronenübergang sehr schnell abläuft und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Reaktanden ist. Meistens jedoch brauchen die Elektronenübertragungen mehr Zeit und es muß eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden.
Mehrere Autoren beschäftigten sich bereits vor längerer Zeit mit der Erklärung dieses Phänomens. Aufgrund früherer Arbeiten von G u r n e y [1] und L i b b y [2] wurden verschiedene Theorien entwickelt, insbesondere von M a r c u s [3,4,5,6,7,8,9] und von L e v i c h und D o g o n a d z e [10,11,12,13,14,15,16,17]. Aber nur die Voraussagen von M a r c u s sind experimentell verhältnismäßig leicht nachprüfbar.
Die M a r c u s - Theorie ermöglicht es, Geschwindigkeitskonstanten von Elektronenübertragungsreaktionen unter bestimmten Voraussetzungen zu berechnen. Folgende Annahmen werden gemacht:

a) es gilt das F r a n c k - C o n d o n - Prinzip. Der eigentliche Elektronenübertritt findet innerhalb von 10^{-16}s isoenergetisch statt; während dieser Zeit verbleiben die schweren Atomkerne in ihren Positionen
b) Ursachen für die benötigte Aktivierungsenergie sind Umorientierungen von Bindungslängen und -winkeln (innere Reorganisationsenergie) sowie Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (äußere Reorganisationsenergie)
c) die Potentialkurven der Reaktanden hängen quadratisch von der Reaktionskoordinate ab. Das bedeutet, daß im Gleichgewicht der Phasenpunkt der Reaktionspartner im Minimum einer Parabel liegt.

Um den Übergangszustand zu erreichen, gestalten die reagierenden Teilchen ihre Solvathülle um. Die Elektronenübertragung wird durch viele kleine Änderungen in den daran beteiligten Molekülen und ihrer Umgebung bewirkt. Nach M a r c u s bleibt der parabolische Verlauf der Reaktionskoordinate auch bei vielen kleinen Änderungen (unabhängig von deren Art) erhalten.

Das Gesamtsystem aus N Teilchen kann durch 3N+1 Koordinaten beschrieben werden, also durch die 3N Ortskoordinaten und die potentielle Energie, die zu der jeweiligen Konfiguration gehört. Stellt man diesen Zusammenhang als zwei Paraboloide dar(eines für die Edukte und eines für die Produkte), so schneiden sich diese in einem 3N-1-dimensionalen Unterraum. Da bei ihrem Schnittpunkt die Energiezustände der Ausgangs- und Endstoffe ähnlich sind und gleiche Symmetrieeigenschaften vorliegen, tritt Wechselwirkung ein, die eine Aufspaltung zur Folge hat. Das System kann aus quantenmechanischen Gründen am Schnittpunkt nicht existieren. Je nach der Größe der Aufspaltung ergeben sich zwei Fälle:

a) adiabatischer Reaktionsverlauf. Hier ist die Wechselwirkung groß und damit auch die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübertritts
b) diabatischer Reaktionsverlauf mit geringer Wechselwirkung und kleiner Elektronenübertrittswahrscheinlichkeit.

Der Elektronenübergang findet dann statt, wenn die benötigte freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* durch innere und äußere Reorganisation des Systems geliefert wird. ΔG^* ergibt sich nach M a r c u s aus dem Schnittpunkt der oben erwähnten Paraboloide:

$$\Delta G^* = w_R + \frac{(\lambda + \Delta G^0 + w_P - w_R)^2}{4\lambda} \qquad (1)$$

Hierin bedeutet ΔG^0 die freie Standardenthalpie, λ die Reorganisationsenergie und w_R bzw. w_P die elektrostatische Arbeit, die bei Näherung bzw. Entfernung der Reaktionspartner auftritt.
Beim Elektronenaustausch zwischen oxidierter und reduzierter Form eines Stoffes vereinfacht sich Gleichung (1), denn $w_P = w_R$ und $\Delta G^0 = 0$.
Falls mindestens einer der Reaktanden ungeladen ist, verschwindet auch w_R [18].
Für λ wird angenommen, daß es sich additiv aus der inneren Reorganisationsenergie λ_i und der äußeren Reorganisationsenergie λ_o zusammensetzt.
Zur Berechnung von λ_i^∞ legt man das Modell des harmonischen Oszillators zugrunde und führt die Schwingungsnormalkoordinaten des Moleküls ein.

$$\lambda_i^\infty = \sum_j \frac{f_j^R f_j^P}{f_j^R + f_j^P} \Delta q_j^2 \qquad (2)^{xx}$$

xx Die Summation hat über beide Reaktanden zu erfolgen.

f_j^R und f_j^P sind die Kraftkonstanten der j-ten Normalschwingung von Edukten und Produkten, Δq_j ist der Unterschied zwischen ihren Bindungslängen.

λ_o beschreibt jene Energieterme, die durch Wechselwirkung polarer Teilchen mit dem Lösungsmittel entstehen. Als Modell dienen Kugeln, die sich im dielektrischen Kontinuum befinden.

$$\lambda_o = \frac{(ze)^2}{4\pi\varepsilon_o} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{l}\right) \qquad (3)$$

z e steht für die ausgetauschte Ladung, ε_o für die Influenzkonstante, n für die Brechzahl des Mediums, ε für dessen Dielektrizitätskonstante, r_1 für den Radius des einen Reaktionspartners, r_2 für den Radius des anderen und l für deren Abstand.
Im Fall des Elektronenselbstaustausches ist $r_1 = r_2$ und in erster Näherung $l = r_1 + r_2$.
Nach M a r c u s ergeben sich folgende experimentell nachprüfbare Voraussagen:

a) mit steigendem Radius der Teilchen nimmt die Geschwindigkeitskonstante zu
b) die Lösungsmittelabhängigkeit ist durch $1/n^2 - 1/\varepsilon$ gegeben
c) die Geschwindigkeitskonstante ist von der ausgetauschten Ladung abhängig
d) große Bindungslängenänderungen und Winkeldeformationen führen zu einer kleineren Geschwindigkeitskonstante.

Allerdings spielen auch noch andere Effekte eine Rolle, z.B. Wechselwirkung zwischen Ion und Dipol, Dipol und Dipol, Dipol und Quadrupol, sowie L o n d o n s c h e Dispersionskräfte und B o r n s c h e Abstoßungskräfte zwischen den vorhandenen Teilchen [19]. Außerdem können, vor allem in weniger polaren Lösungsmitteln, wegen der geringeren Solvatation Ionenassoziationen auftreten. Weiterhin werden spezifische Kräfte zwischen Teilchen und Lösungsmittel, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, vernachlässigt, obwohl es möglich ist, daß sie die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen[20]. Auch ist die Annahme, daß organische Moleküle Kugeln sind, nicht zutreffend. In der Literatur wurde bereits eine andere Geometrie vorgeschlagen. P e o v e r und P o w e l l [21] zeigten mit Untersuchungen an Nitrobenzolderivaten, daß die Elektronenübergangsgeschwindigkeit bei Elek-

trodenreaktionen durch die Ladungsdichte an bestimmten Stellen beeinflußt wird. Je stärker sie auf einem Zentrum konzentriert ist, desto größer wird λ_0 und desto geringer die Geschwindigkeitskonstante. Die Autoren unterteilten die Moleküle in mehrere kugelsymmetrische Sphären, die unterschiedliche Ladungen und Radien besitzen und deren Solvathüllen sich gegenseitig nicht beeinträchtigen (Mehrsphärenmodell). Außerdem wurde im homogenen Fall bei p -Phenylendiaminderivaten versucht, das Teilchen als Ellipsoid bzw. Rotationsellipsoid mit verschiedenen Halbachsen zu beschreiben [22].

Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist, ob auch die Struktur des Moleküls, die Stellung der Substituenten und sterische Effekte beim Elektronenaustausch zwischen einem Radikalanion bzw. -kation und der dazugehörigen diamagnetischen Neutralsubstanz

$$\dot{N}^{\ominus} + N \rightleftharpoons N + \dot{N}^{\ominus} \qquad (4)$$

eine Rolle spielen.

Dazu wurden hier Nitroverbindungen in aprotischen Lösungsmitteln gewählt. Da die Anzahl der Benzolderivate zu gering ist und bereits Arbeiten über Nitrobenzol, m- und p-Dinitrobenzol vorliegen [23,24,25], wurden halogenierte Nitrobenzole, Mononitronaphthaline und Dinitronaphthaline untersucht. Die dazugehörigen Radikale erhält man aus der Neutralsubstanz durch Reduktion. Diese erfolgte auf elektrochemischem Wege in N,N-Dimethylformamid, denn bei Verwendung von protonenhaltigen Lösungsmitteln und zu starken Reduktionsmitteln können aromatische Nitroverbindungen unter entsprechenden Bedingungen bis zum Amin reduziert werden:

$$Ar\text{-}NO_2 \xrightarrow{+e} Ar\text{-}NO_2^{\cdot\ominus} \xrightarrow[-H_2O]{+2H^{\oplus}, +e} Ar\text{-}NO \xrightarrow{+2H^{\oplus}, +2e}$$

$$Ar\text{-}\underset{H}{N}\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{+2H^{\oplus}, +2e} Ar\text{-}NH_2$$

Schema 1: Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen

Als Meßmethode wurde die ESR-Spektroskopie verwendet, da es sich um paramagnetische Substanzen handelt und der Bereich der Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten sich dafür gut eignet, wie zuerst die Arbeiten von W a r d und W e i s s m a n zeigten [26,27].

Gemäß Gleichung (4) ist der Elektronenaustausch eine Reaktion zweiter Ordnung zwischen Radikal $\dot{N}$ und Neutralsubstanz N. Ist das Konzentrationsverhältnis $[\dot{N}]/[N]$ genügend klein, erhält man eine Reaktion pseudoerster Ordnung bezüglich der Neutralsubstanz. Diese Bedingung wird ausgenützt und die Geschwindigkeitskonstante ESR-spektroskopisch aus der Linienverbreiterung bestimmt.
Gut auswertbar sind der langsame Austauschfall, bei dem sich zwei benachbarte Resonanzlinien nicht überlagern dürfen, und der schnelle Austauschfall, bei dem alle ESR-Hyperfeinlinien zu einer einzigen Linie zusammenfallen. Der erste Grenzfall konnte wegen der unvollständigen Auflösung der linienreichen Spektren nicht angewendet werden, für den zweiten war die Löslichkeit der betreffenden Substanzen zu gering. Deshalb erfolgte die Auswertung durch Simulation mit einem Programm, das zur Berechnung und graphischen Darstellung kinetischer ESR-Spektren geschrieben wurde [28,29] und den gesamten Austauschbereich erfaßt.

3. Apparatives

Die ESR-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Jeol des Typs J E O L - J E S - P E - 3X im X-Band-Bereich ausgeführt. Die ESR-Spektren wurden jeweils mit 100 kHz Feldmodulation aufgenommen.

Will man Elektronenaustauschspektren beim hier vorliegenden mittleren Austauschfall aufnehmen, muß die Radikalkonzentration nicht bekannt sein; es ist lediglich darauf zu achten, daß sie niedrig ist im Vergleich zur Neutralsubstanzkonzentration, um andere Linienverbreiterungsursachen, wie z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Spin-Spin-Austausch, auszuschließen.
Die Herstellung der zu untersuchenden Radikale erfolgte in ruhender Lösung auf elektrochemischem Wege, weil der erforderliche Potentialbereich an einer Arbeitselektrode eingestellt werden kann und die Gefahren entfallen, die bei Verwendung chemischer Reduktionsmittel möglicherweise auftreten (Weiterreduktion, Nebenreaktionen, Ionenpaarbildung, zusätzliche Kopplungen bei magnetischen Kernen im Reduktionsmittel).

Als Elektrolysezelle diente ein senkrecht stehendes Quarzrohr, das in den Hohlraumresonator des ESR-Gerätes eingebaut war (Abb. 1).
Zur Vermeidung von störenden Gasblasen wurde die Zelle von unten gefüllt. Die Schichtdicke der Lösung soll möglichst klein sein, damit keine höheren dielektrischen Verluste auftreten [30]. Daher wurde der Rohrquerschnitt im Meßbereich verjüngt. Hier mußte die Arbeitselektrode liegen, um auch kurzlebige Radikale untersuchen zu können. Liegen Arbeits- und Gegenelektrode zu weit auseinander, zeigt wegen des hohen Innenwiderstandes der Zelle die Strom-Spannungskurve keine Stufen. Daher ist es nicht festzustellen, ob man sich mit dem Potential bereits im Grenzstrombereich befindet, was bei dem notwendigen Dauerstrom eine zu hohe Radikalkonzentration zur Folge hätte; die Linienverbreiterung in den gemessenen ESR-Spektren wäre dann nicht mehr ausschließlich auf den Elektronenaustausch zurückzuführen. Damit gerade genügend Substanz reduziert wurde, um ein auswertbares ESR-Signal zu erhalten, mußte das Potential so eingestellt werden, daß es sich unmittelbar zu Beginn der Stufe befand, die der Bildung des Radikals entsprach.

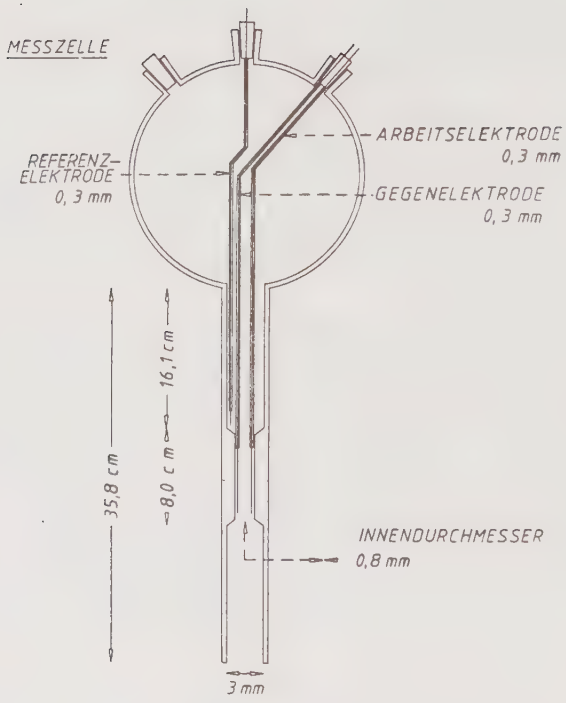


Abb. 1: Elektrolysezelle zur Aufnahme der ESR-Spektren mit Elektronenaustausch

Arbeits- und Gegenelektrode wurden parallel zueinander angeordnet, um eine gleichmäßige Entstehung des Radikals im gesamten Meßbereich zu gewährleisten. Andernfalls würde es wegdiffundieren und man bekäme unsymmetrische Spektren [31]. Die Elektroden wurden im oberen weiten Teil der Zelle mit Teflonschläuchen isoliert, damit hier die Lösung nicht zersetzt werden kann. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen im Meßbereich dienten in geringen Abständen an der Gegenelektrode angeschmolzene Glasperlen.

Bei dieser Elektrodenanordnung mußte darauf geachtet werden, daß sich an der Gegenelektrode keine radikalischen Produkte bilden, die zu Störungen der Messungen führen würden. Das war aber bei einer Über-

prüfung mit dem Leerelektrolyten im gesamten Potentialbereich bis zur Lösungsmittelzersetzung nicht der Fall. Das an der Arbeitselektrode gebildete Radikal könnte entweder aus dem Meßbereich wegdiffundieren oder an der Gegenelektrode wieder zur Neutralsubstanz oxidiert werden. Da auch nach längerer Elektrolysedauer keine Änderung der zur Messung erforderlichen Intensität des ESR-Signals festgestellt wurde, lag eine stationäre Radikalkonzentration vor.

Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode bestanden aus Platindrähten, denn bei Verwendung einer wäßrigen Kalomelelektrode könnte Wasser in die Meßlösung diffundieren, und bei den anderen üblichen Referenzelektroden (z.B. $Ag/AgNO_3$- oder Ferrocen/Ferrociniumelektroden) würde Verunreinigung bzw. Zersetzung durch Licht eintreten. Sie müßten deshalb ständig ausgebaut werden, wobei Bruchgefahr besteht. Zur Messung genügte ein Platindraht als Vergleichselektrode, dessen Potential sich aus dem Konzentrationsverhältnis von hindiffundierendem Radikal und Neutralsubstanz ergab. Da beim mittleren Austauschfall die Radikalkonzentration nicht bekannt sein muß, spielen kleine Potentialschwankungen keine Rolle. Wären sie größer, würde sich das Aussehen der ESR-Spektren während einer Messung ändern; dies war aber nicht der Fall.

Ein Wenking-Potentiostat steuerte den Innenwiderstand der Zelle aus, den linearen Spannungsanstieg lieferte ein im Institut gebautes Gerät [32]. Die geflossene Strommenge wurde mit einem Integrator des Typs Wenking SSI 70 gemessen und die Strom-Spannungskurve mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Die Größenordnung der bei der Elektrolyse umgesetzten Ladung betrug 10^{-2} As.

Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten ermöglicht Aussagen über die Aktivierungsgrößen. Die Einstellung der Temperatur im Hohlraumresonator und in der Meßzelle erfolgte durch die Thermostatiereinheit der Firma Jeol (JES-VT-3A und JES-UCT-2AX) mit aus einem Dewargefäß verdampftem und entsprechend vorgewärmtem Stickstoff für tiefere Temperaturen bzw. mit vorgewärmter Luft für höhere Temperaturen. Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das kurz oberhalb des Meßbereiches der Zelle befestigt war, da sich die Resonanz nicht mehr einstellen ließ, wenn es sich direkt im Mikrowellenstrahl befand [33]. Das gleiche trat auch bei zu hohen oder zu tiefen Temperaturen auf. Der Grund hierfür könnte sein, daß dann die Tempera-

turgradienten in der Meßzelle zu groß werden. Deshalb und wegen der begrenzten Löslichkeit der verwendeten Substanzen wurden die meisten Messungen zwischen -15°C und +60°C ausgeführt.
Die Elektronenaustauschspektren wurden entweder direkt aufgenommen oder zuvor mit einem Analog-Digital-Wandler der Firma Zahner Elektrik und einem Rechner des Typs Commodore CBM 3202 geglättet und auf eine bestimmte Höhe gebracht, damit das experimentelle und das simulierte Spektrum übereinandergelegt werden können. Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 2.

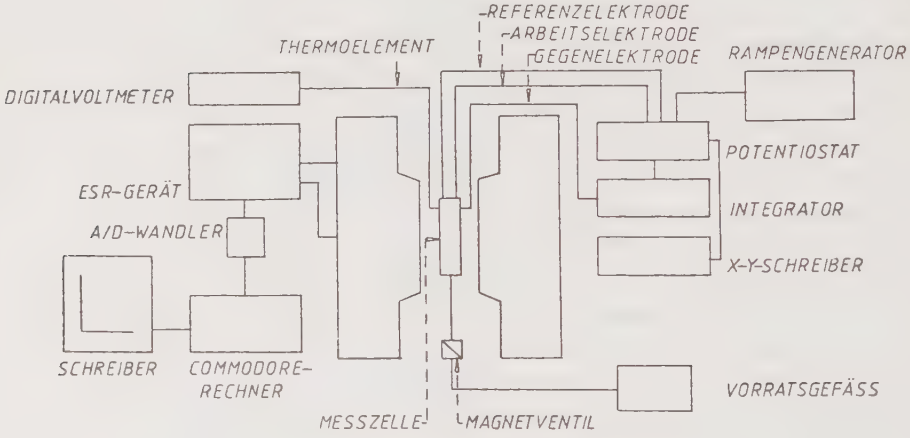


Abb. 2: Prinzipielle Versuchsanordnung zur Aufnahme kinetischer ESR-Spektren

Bei einigen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen lagen keine Literaturangaben über Kopplungskonstanten und Grundlinienbreiten vor, so daß die ESR-Spektren aufgenommen werden mußten. Im Gegensatz zu den Elektronenaustauschmessungen soll dabei nicht nur ein geringer Teil, sondern die gesamte eingesetzte Neutralsubstanz zum Radikal reduziert werden. Dafür konnte eine Zweielektrodenschaltung verwendet werden [34,35] (Abb. 3), wobei die Arbeitselektrode im Meßbereich der Zelle blieb, während sich die Gegenelektrode in der auf das Quarzrohr aufgesteckten Kugel befand und vom restlichen Elektrolyten durch eine Fritte getrennt

war. Dadurch war eine Störung durch Produkte an der Gegenelektrode ausgeschlossen.

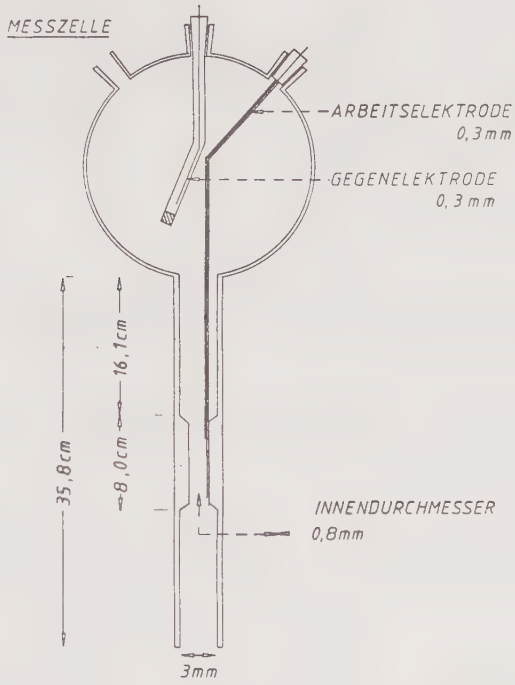


Abb. 3: Elektrolysezelle zur Aufnahme der ESR-Spektren ohne Elektronenaustausch

Das Potential wurde mit Hilfe eines Potentiostaten (Firma Gossen, Typ 44 K 32 R 3) so lange gesteigert, bis am Oszillographen des ESR-Gerätes maximale Signalintensität auftrat.

4. Verwendete Substanzen

4.1. Nitroverbindungen

Verschiedene Nitroverbindungen, die an den aromatischen Ringen (Benzol bzw. Naphthalin) unterschiedlich substituiert sind, wurden verwendet. Als Derivate des Naphthalins wurden 1- und 2-Nitronaphthalin und Dinitronaphthaline verwendet. Die Abkürzung erfolgt mit Zahlen, wobei diese die Stellungen der Nitrogruppen am Naphthalinring kennzeichnen, der das Symbol I erhält.

Beispiele: 1-Nitronaphthalin: 1-I;
1,2-Dinitronaphthalin: 1,2-I;

In Tabelle 1 sind die Strukturformeln der verwendeten Nitroverbindungen, ihre Abkürzungen (soweit vorgenommen), der jeweilige Hersteller und ihre Reinigung zusammengefaßt.

Tabelle 1: Verwendete Substanzen, ihre Abkürzungen (soweit vorgenommen), Herkunft und Reinigung

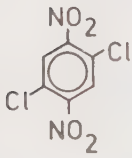
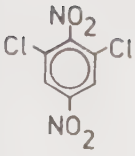
Substanz (mit Abkürzung)	Herkunft	Reinigung
	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus C_2H_5OH und $CHCl_3$
	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus C_2H_5OH

Tabelle 1: (Fortsetzung)

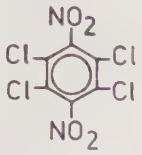
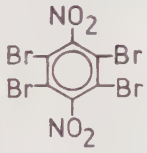
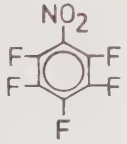
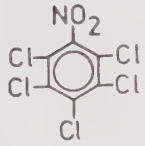
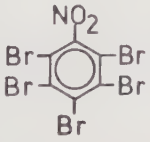
Substanz (mit Abkürzung)	Herkunft	Reinigung
	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus C_2H_5OH und C_6H_6
	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus C_2H_5OH und C_6H_6
	Ventron	-
	EGA	Extraktion und Umkristallisieren aus C_2H_5OH
	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus C_2H_5OH

Tabelle 1: (Fortsetzung)

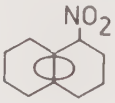
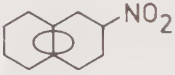
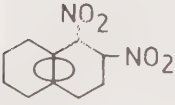
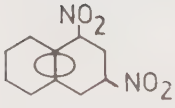
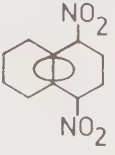
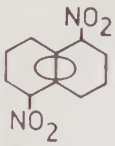
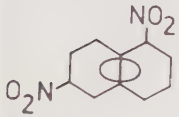
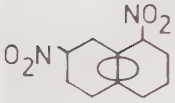
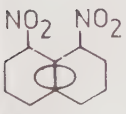
Substanz (mit Abkürzung)	Herkunft	Reinigung
 (1-I)	Fluka	Umkristallisieren aus C_2H_5OH
 (2-I)	EGA	Umkristallisieren aus C_2H_5OH
 (1,2-I)	selbst dargestellt	Umristallisieren aus 95%-igem C_2H_5OH
 (1,3-I)	EGA	Umkristallisieren aus C_2H_5OH
 (1,4-I)	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus 95%-igem C_2H_5OH

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Substanz (mit Abkürzung)	Herkunft	Reinigung
 (1,5-I)	Aldrich	Umkristallisieren aus $CH_3COOC_2H_5$
 (1,6-I)	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus C_2H_5OH und $(CH_3)_2CO$
 (1,7-I)	selbst dargestellt	Umkristallisieren aus H_2SO_4, C_2H_5OH und C_6H_6
 (1,8-I)	Aldrich	Umkristallisieren aus $CHCl_3$
(2,6-I)	selbst dargestellt	Sublimation
(2,7-I)	Fluka	Umkristallisieren aus C_2H_5OH

4.2. Sonstige Substanzen

Als Leitsalz diente Tetraäthylammoniumperchlorat (TEAP) von der Firma Fluka, das zur Reinigung aus Methanol umkristallisiert wurde. Da die Konzentration von TEAP für alle ESR-Messungen 0,04 m betrug und seine Ionen groß und wenig polarisierbar sind, ist der unerwünschte Effekt der Ionenpaarbildung vernachlässigbar [36].

Für die Herstellung von Referenzelektroden wurde $AgNO_3$ p.a. von Firma Merck benützt.

N,N-Dimethylformamid (DMF) von Firma Roth wurde als Lösungsmittel verwendet. Zum Vortrocknen wurde es mit K_2CO_3 behandelt und über eine Kolonne destilliert. Anschließend lief das DMF über eine Säule mit Molekularsieb (400 pm) [21, 37].

Die Bestimmung des Dipolmoments von 2,7-I wurde in Benzol p.a. von Firma Merck durchgeführt, das mit Molekularsieb (400 pm) getrocknet wurde [37].

4.3. Ansatz der Lösungen

Die Lösungen müssen unter Wasser- und Sauerstoffausschluß angesetzt werden, da paramagnetischer Sauerstoff zu einer Linienverbreiterung in den ESR-Spektren führt [38]. Die Entfernung des Sauerstoffes erfolgte mit durchgeleitetem Stickstoff.

Unmittelbar vor der Messung wurde das getrocknete DMF nochmals destilliert, die gewünschte Menge des Lösungsmittels aus einer Bürette, die etwas Molekularsieb enthielt, mit Stickstoff in das Vorratsgefäß gedrückt und die auf einem Wägeschiffchen genau abgewogene Menge der jeweiligen Substanz und des Leitsalzes unter Stickstoffgegenstrom eingebracht.

Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die Lösungen wasserfrei sind, sonst könnte der Reduktionsverlauf beeinflußt werden; zusätzlich bestünde bei den Radikalanionen von Polynitroaromaten die Gefahr des Verlustes von Nitrogruppen [39].

Die oben beschriebene Trocknungsmethode ist ausreichend. Die beste Prüfung dafür ist die stationäre Radikalerzeugung, denn bei Anwesenheit von Wasser könnten keine Radikale beobachtet werden.

5. Ermittlung der zur Auswertung der ESR-spektroskopischen Elektronenaustauschmessungen benötigten Daten

Um die Zahl der Simulationen für die kinetischen ESR-Messungen begrenzt zu halten, ist es erforderlich, die Spektren ohne Elektronenaustausch zu kennen. Da dies in der Literatur nicht bei allen Verbindungen der Fall war, mußten die benötigten Daten für die restlichen Substanzen selbst ermittelt werden.
Liegen eine große Anzahl magnetischer Kerne und theoretischer Linien vor, ist eine Auswertung von Hand allein nicht möglich. Als weitere Hilfsmittel können das Autokorrelationsverfahren und H ü c k e l - Rechnungen herangezogen werden.
Die Autokorrelationsfunktion $A(\Delta H)$ ist gegeben durch:

$$A(\Delta H) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(H)J(H - \Delta H)\, dH \qquad (5)$$

Hierin ist J(H) die Intensität in Abhängigkeit vom Magnetfeld H. $A(\Delta H)$ hat immer dann relative Maxima, wenn in den Spektren Periodizitäten vorkommen [40,41]. Ganzzahlige Vielfache und Kombinationen von ihnen führen zu Nebenmaxima.
Die Autokorrelationsfunktion liefert also Hinweise auf die Kopplungskonstanten. Die so bestimmten Ausgangswerte werden zur Simulation in einem Rechner (Commodore CBM 3202) benutzt und die simulierte Kurve dann mit dem Schreiber des ESR-Gerätes aufgezeichnet. Die Variationen werden so lange fortgesetzt, bis Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht ist.
Die aus H ü c k e l - Rechnungen (mit dem Programm HMO 3[42]) gewonnenen Spindichten ρ_v an der Position v des Aromaten sind nach der M c C o n n e l -Gleichung den jeweiligen Kopplungskonstanten a^v direkt proportional [43,44]:

$$a^v = |Q| \cdot \rho_v \qquad (6)$$

Bei den Nitroaromaten wurde in der Literatur für den Spinpolarisationsparameter |Q| der Ringprotonen ein Wert von 2,69 mT [45] und für Stickstoffatome 9,9 ± 1 mT vorgeschlagen [46].
In erster Näherung kann man ρ_v dem Quadrat des H ü c k e l - Eigenwertkoeffizienten c_{jv} des Orbitals j, in dem sich das ungepaarte Elek-

tron befindet, gleichsetzen:

$$\rho_v = c_{jv}^2 \tag{7}$$

Nach M c L a c h l a n [47] ist ρ_v genauer gegeben durch:

$$\rho_v = c_{jv}^2 + \lambda \sum_{k=1}^{n} \pi_{vk}\, c_{jk}^2 \tag{8}$$

π_{vk} ist die HMO-Atom-Atom-Polarisierbarkeit [48]. Für λ wurde in dieser Arbeit stets 1,1 eingesetzt [49].

Bei den H ü c k e l - Rechnungen sind die Störungen durch Heteroatome (N,O) zu berücksichtigen. Dazu wurden folgende Störparameter verwendet [46]:

$h_N = 2{,}2$ $\qquad$ $h_O = 1{,}4$

$k_{CN} = 1{,}2$ $\qquad$ $k_{NO} = 1{,}67$

Mit Hilfe der berechneten Spindichten besteht die Möglichkeit, die aus der Simulation erhaltenen Kopplungskonstanten den jeweiligen Ringpositionen zuzuordnen.

5.1. ESR-Spektren der Radikalanionen der Halogennitrobenzole

5.1.1. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol

Das ESR-Spektrum des Radikals von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol besitzt je eine Kopplungskonstante für die beiden Stickstoffatome und für die beiden Wasserstoffatome. Seine maximale Linienzahl N sollte gemäß der Formel

$$N = \prod_j (2n_j J_j + 1) \tag{9}$$

15 betragen, wenn n_j die Anzahl der magnetischen Kerne und J_j deren Kernspin ist. Da aber nur sieben Linien gefunden wurden, läßt sich schließen, daß zwischen den beiden Kopplungskonstanten die Beziehung besteht:

$$a^N \approx d\, a^H \tag{10}$$

worin d = 1,2,3,... oder 1/2, 1/3, 1/4,...
Der experimentelle Befund läßt sich nur mit d = 1 erklären. Das dazugehörige Aufspaltungsmuster und die jeweiligen Intensitäten ergeben sich wie folgt:

Aufspaltung durch die Stickstoffkerne:		4	8	12	8	4	
Aufspaltung durch die Protonen:	1	2	1				
		2	4	2			
			3	6	3		
				2	4	2	
					1	2	1
Intensität:	1	4	8	10	8	4	1

Mit einem Gaußmeter des Typs Bruker NMR Oscillator B-NM 12 wurde die Linienbreite zu 0,032 mT bestimmt. Die Messung der Kopplungskonstante der beiden Stickstoffatome lieferte einen Wert von 0,093 mT, während diejenige der Wasserstoffatome zwischen 0,08 mT und 0,14 mT liegt. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich, da sich die Simulation innerhalb dieser Grenzen nicht verändert. Das experimentelle und das nach einem von S t i e g l e r [42] geschriebenen Programm simulierte Spektrum zeigen die Abb. 4 und 5.

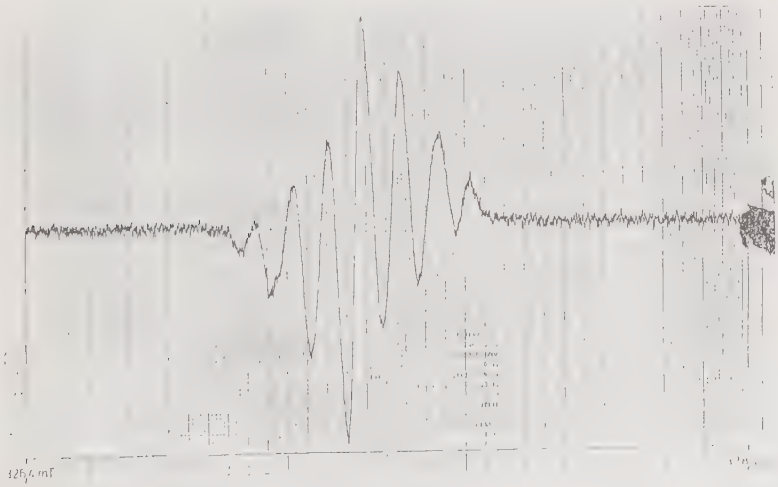


Abb. 4: Experimentelles ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol
$c = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 326,4 - 328,4 mT

Abb. 5: Simuliertes ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol

5.1.2. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol

Beim 2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol ist eine der beiden Nitrogruppen durch die orthoständigen Chloratome in ihrer freien Drehbarkeit gehindert. Um die Störung durch diesen Effekt aufzuheben und das Spektrum interpretieren zu können, muß erwärmt werden. Wegen der begrenzten Stabilität des Radikals, die bei Temperaturerhöhung noch weiter abnimmt, war es nötig, bei 317 K die Modulation auf 0,125 mT zu erhöhen, um noch ein ESR-Signal zu erhalten. Allerdings geht dadurch die Möglichkeit verloren, die Linienbreite und die Kopplungskonstante der Protonen zu bestimmen, während die Werte für die Stickstoffkerne meßbar bleiben und 1,31 mT und 0,314 mT betragen.

5.1.3. ESR-Messungen bei den übrigen Halogennitrobenzolderivaten

Reduziert man 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol, so tritt nur eine einzige ESR-Linie auf, die sehr stabil ist. Nähere Untersuchungen ergaben, daß es sich um eine G a u ß - Kurve handelte, die aus einer Überlagerung von Einzellinien resultierte. Aber selbst eine Verdünnung der Lösung bis zu $6 \cdot 10^{-6}$ m bewirkte keine Auflösung des Spektrums. Da diese

Linie sogar bestehen blieb, wenn keine Lösung mehr im Meßbereich vorhanden war, kann geschlossen werden, daß sich an der Arbeitselektrode ein Polymeres abgeschieden hatte.
Beim 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dinitrobenzol, Pentabrom- und Pentafluornitrobenzol wurden die gesuchten Radikale nicht gefunden.
Das Radikalanion des Pentachlornitrobenzols ergab erwartungsgemäß drei ESR-Linien. Allerdings war es so kurzlebig, daß keine Messungen durchführbar waren.

5.2. ESR-Spektren der Radikalanionen der Dinitronaphthaline

Von den hier untersuchten Dinitronaphthalinen waren die Spektren des 1,6-I, 1,7-I, 2,6-I und 2,7-I unbekannt. Bei diesen ist - im Gegensatz zum 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol und 2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol - wegen der großen Zahl magnetischer Kerne und theoretischer Linien eine Auswertung nur mit den oben erwähnten Hilfsmitteln aussichtsreich.

5.2.1. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,6-Dinitronaphthalin

Das ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,6-I und die dazugehörige Autokorrelationsfunktion sind in den Abb. 6 und 7 zu finden. Die Grundlinienbreite beträgt 0,014 mT.

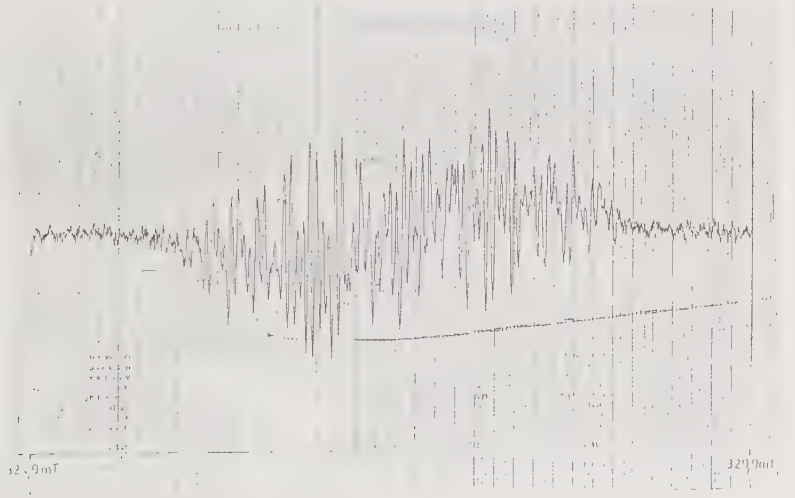


Abb. 6: Experimentelles ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,6-I
$c = 6{,}7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 324,9 - 329,9 mT

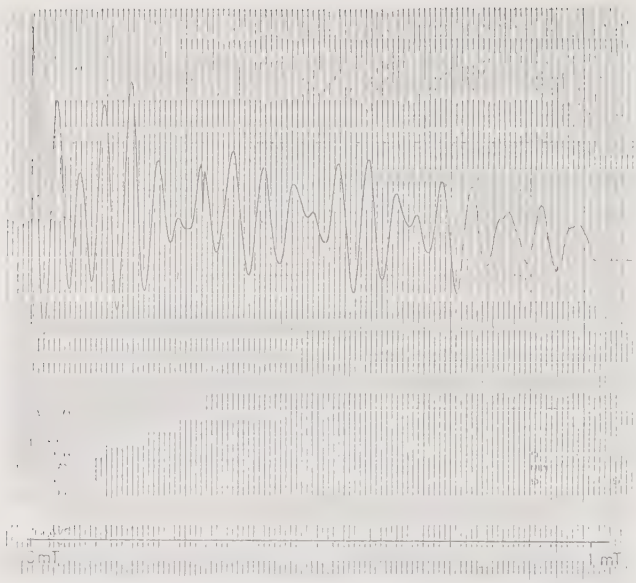


Abb. 7: Zum ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,6-I gehörige Autokorrelationsfunktion

Die Simulation erfolgte mit den nachstehenden Parametern:

Kopplung mit Kern	Zahl der magnetisch äquivalenten Kerne	Kopplungskonstante [mT]
N	1	0,174
N	1	0,53
H	1	0,044
H	1	0,335
H	1	0,3
H	1	0,219
H	1	0,59
H	1	0,009

Das mit diesen Werten simulierte Spektrum ist in Abb. 8 zu sehen.

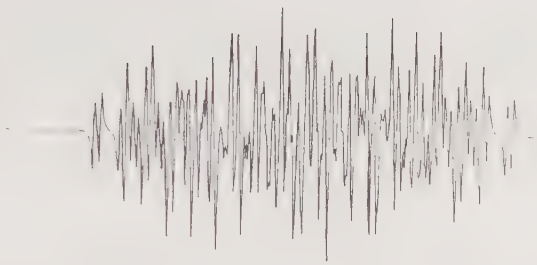
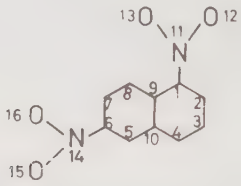


Abb. 8: Simuliertes ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,6-I

Zur Zuordnung der Kopplungskonstanten wurden H ü c k e l - Rechnungen durchgeführt.
Tabelle 2 zeigt, wie die Atompositionen numeriert wurden; zusätzlich sind die jeweils dazugehörigen Spindichten nach den Gleichungen (7) und (8) angegeben.
Gegenüber den nach H ü c k e l berechneten Spindichten stellen die nach M c L a c h l a n eine Verfeinerung dar; deshalb wurden diese für die Zuordnung zu den gefundenen Daten herangezogen. Danach kommt die Kopplungskonstante 0,53 mT dem Stickstoffatom der Nitrogruppe in 1-Stellung und die Kopplungskonstante 0,174 mT dem Stickstoffatom der Nitrogruppe in 6-Stellung zu. Der größte Wert für die Protonen (0,59 mT) könnte an Position 4 sein. Die Kopplungskonstanten 0,335 mT, 0,3 mT, 0,219 mT, 0,044 mT und 0,009 mT entsprechen wahrscheinlich den Stellungen 2,5,3,8 und 7.

Tabelle 2: Nach H ü c k e l und M c L a c h l a n berechnete Spindichten für das Radikalanion von 1,6-Dinitronaphthalin (1,6-I)



Atomposition	ϱ_v nach Gleichung (7)	ϱ_v nach Gleichung (8)
1	0,043	0,008
2	0,157	0,218
3	0,008	-0,052
4	0,179	0,261
5	0,143	0,209
6	0,028	-0,049
7	0,007	-0,001
8	0,02	0,014
9	0,001	-0,007
10	0,001	-0,038
11	0,096	0,096
12, 13	0,093	0,089
14	0,044	0,044
15, 16	0,043	0,038

5.2.2. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,7-Dinitronaphthalin

Bei dieser Substanz treten statt der theoretischen Zahl von 576 ESR-Linien nur 29 auf. Aus den Abb. 9 und 10 sind das experimentelle Spektrum und die Autokorrelationsfunktion zu erkennen. Die natürliche Linienbreite wurde zu 0,016 mT ermittelt.

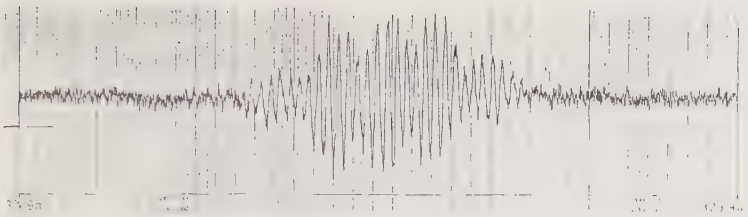


Abb. 9: Experimentelles ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,7-I
$c = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 324,9 - 329,9 mT

Abb. 10: Zum ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,7-I gehörige Autokorrelationsfunktion

Da nur eine geringe Auflösung erzielt werden konnte, war es hier - im Gegensatz zu den anderen Verbindungen - nicht möglich, alle Kopplungskonstanten exakt festzulegen, sondern man kann dann nur Bereiche angeben, in denen sich die Simulationen nicht verändern. Aus dem Experiment konnten lediglich die Kopplungskonstanten 0,387 mT, 0,153 mT und 0,081 mT entnommen werden.
Für die Simulation (Abb. 11) wurden folgende Zahlen und Bereiche verwendet:

Kopplung mit Kern	Zahl der magnetisch äquivalenten Kerne	Kopplungskonstante [mT]
N	1	0,387
N	1	0,081
H	2	0,375-0,387
H	1	0,153
H	1	0,088-0,097
H	1	0,072-0,089
H	1	0,025

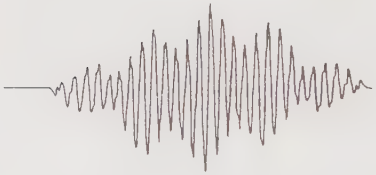
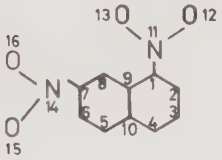


Abb. 11: Simuliertes ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,7-I

Die Numerierung der Atompositionen und die aus den Gleichungen (7) und (8) erhaltenen Spindichten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Nach H ü c k e l und M c L a c h l a n berechnete Spindichten für das Radikalanion von 1,7-Dinitronaphthalin (1,7-I)



Atomposition	ϱ_v nach Gleichung (7)	ϱ_v nach Gleichung (8)
1	0,06	0,055
2	0,078	0,091
3	0,032	0,011
4	0,103	0,134
5	0,042	0,047
6	0,003	-0,019
7	0,047	0,042
8	0,1	0,127
9	0,02	0,009
10	0,011	-0,008
11	0,092	0,092
12, 13	0,096	0,098
14	0,071	0,072
15, 16	0,074	0,076

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Kopplungskonstante 0,387 mT dem Stickstoffatom der Nitrogruppe in 1-Stellung und die Kopplungskonstante 0,081 mT dem Stickstoffatom der Nitrogruppe in 7-Stellung zugehörig ist. Die Spindichten an den Positionen 4 und 8 sind sehr hoch und fast identisch; ebenso findet man aus der Simulation zwei große, nicht weiter unterscheidbare Wasserstoffkopplungen (0,375 mT - 0,387 mT), so daß eine genauere Zuordnung unmöglich ist. Es ist anzunehmen, daß der Wert 0,153 mT auf das Proton in 2-Stellung zurückzuführen ist. Die Bereiche 0,088 mT - 0,097 mT und 0,072 mT - 0,089 mT könnten vielleicht den Positionen 5 und 6 zuzuschreiben sein. Der Parameter 0,025 mT steht in Zusammenhang mit der kleinsten nach Gleichung (8) berechneten Spindichte in 3-Stellung.

5.2.3. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-Dinitronaphthalin

In der Literatur [50] liegen zwar Angaben über Kopplungskonstanten für die Radikalanionen von 2,6-I und 2,7-I vor, aber die Spektren waren zu wenig aufgelöst, um die Grundlinienbreiten bestimmen zu können. Da aber diese Daten zur Auswertung der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten erforderlich sind, mußten erneute Messungen durchgeführt werden.
Aus Abb. 12 ist das ESR-Spektrum des Radikals von 2,6-I und aus Abb. 13 die dazu aufgenommene Autokorrelationsfunktion ersichtlich. Die Messung der natürlichen Linienbreite ergab 0,012 mT.

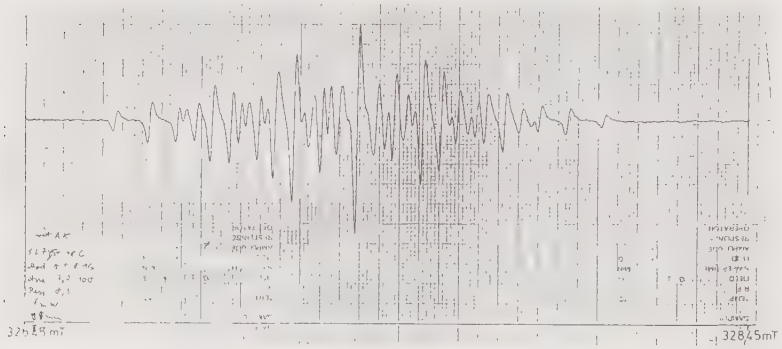


Abb. 12: Experimentelles ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-I
$c = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 326,45 - 328.45 mT

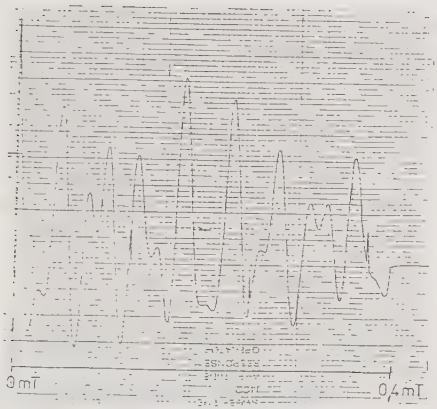


Abb. 13: Zum ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-I gehörige Autokorrelationsfunktion

Abb. 14 enthält das mit den folgenden Werten simulierte Spektrum:

Kopplung mit Kern	Zahl der magnetisch äquivalenten Kerne	Kopplungskonstante [mT]
N	2	0,176
H	2	0,213
H	2	0,096
H	2	0,003

Abb. 14: Simuliertes ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,6-I

Da für das Radikal des 2,6-I die in der Literatur angegebenen und hier gemessenen Kopplungskonstanten gut übereinstimmen, wurde deren Zuordnung zu den entsprechenden Ringpositionen übernommen.

5.2.4. ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,7-Dinitronaphthalin

Für das Radikalanion von 2,7-I sind in den Abb. 15 und 16 das experimentelle ESR-Spektrum und die Autokorrelationsfunktion dargestellt. Die gefundene Grundlinienbreite ist 0,013 mT.

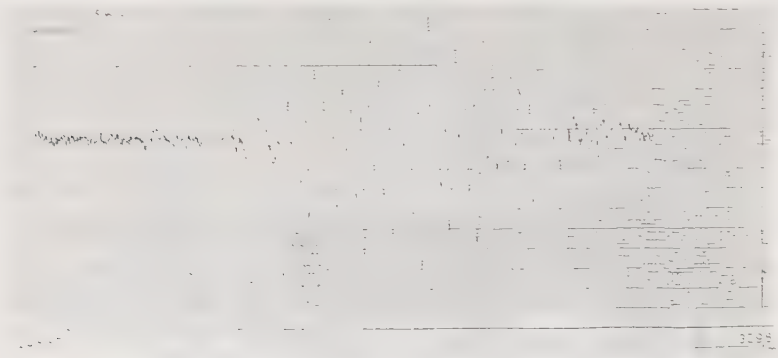


Abb. 15: Experimentelles ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,7-I
$c = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ; 324,8 - 329,8 mT

Die Simulation wurde wie folgt durchgeführt:

Kopplung mit Kern	Zahl der magnetisch äquivalenten Kerne	Kopplungskonstante [mT]
N	2	0,403
H	2	0,403
H	2	0,21
H	2	0,061

Das mit diesen Daten berechnete Spektrum ist Abb. 17 zu entnehmen.

Abb. 16: Zum ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,7-I gehörige Autokorrelationsfunktion

Abb. 17: Simuliertes ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,7-I

Die in der Literatur simulierten Parameter (0,373 mT für die Kopplung mit den Sickstoffkernen, 0,373 mT, 0,176 mT und 0,056 mT für die Kopplung mit den Protonen) weichen teilweise relativ stark von den hier ermittelten Werten ab. Da aber diese Abweichungen viel kleiner sind als die Differenz zwischen den einzelnen Kopplungskonstanten, bleibt ihre bereits beschriebene Zuordnung zu den Stellungen des Aromaten erhalten.

5.3. Zusammenstellung der ESR-Daten für die untersuchten Nitroverbindungen

In Tabelle 4 sind die hier verwendeten Kopplungskonstanten a und die Grundlinienbreiten aller untersuchten Nitroverbindungen in DMF zusammengestellt. Die Zahlen in Klammern bedeuten jeweils die dazugehörigen Ringpositionen.

Tabelle 4: Kopplungskonstanten und Grundlinienbreiten der hier untersuchten Nitroverbindungen in DMF

Substanz	Kopplung mit	a [mT]	Grundlinienbreite [mT]	Literatur
2,5-Dichlor-	N(1,4)	0,093	0,032	
1,4-dinitro-benzol	H(3,6)	0,08-0,14		
1-I	N(1)	0,772	0,01	51, 52
	H(2)	0,544		
	H(3)	0,137		
	H(4)	0,552		
	H(5)	0,165		
	H(6)	0,062		
	H(7)	0,141		
	H(8)	0,07		
2-I	N(2)	0,853	0,01	51
	H(1)	0,552		
	H(3)	0,151		
	H(4,7)	0,078		
	H(5)	0,069		
	H(6)	0,17		
	H(8)	0,221		
1,4-I	N(1,4)	0,097	0,008	53
	H(2,3)	0,169		
	H(5,8)	0,053		
	H(6,7)	0,041		
1,5-I	N(1,5)	0,23	0,007	53, 54
	H(2,6)	0,242		
	H(3,7)	0,044		
	H(4,8)	0,282		
1,6-I	N(1)	0,53	0,014	
	N(6)	0,174		
	H(2)	0,335		
	H(3)	0,219		
	H(4)	0,59		
	H(5)	0,3		
	H(7)	0,009		
	H(8)	0,044		

Substanz		Kopplung mit	a [mT]	Grundlinienbreite [mT]	Literatur
1,7-I		N(1)	0,387	0,016	
		N(7)	0,081		
		H(2)	0,153		
		H(3)	0,025		
		H(4,8)	0,375-0,387		
		H(5)	0,088-0,097		
		H(6)	0,072-0,089		
1,8-I	a)	N(1,8)	0,303	0,014	53
		H(2,7)	0,363		
		H(3,6)	0,095		
		H(4,5)	0,373		
	b)	N(1,8)	0,3	0,015	54
		H(2,4,5,7)	0,36		
		H(3,6)	0,1		
	c)	N(1,8)	0,307	0,031	55
		H(2,4,5,7)	0,373		
		H(3,6)	0,1		
	d)	N(1,8)	0,3	0,008	56
		H(2,4,5,7)	0,365		
		H(3,6)	0,108		
2,6-I		N(2,6)	0,176	0,012	
		H(1,5)	0,213		
		H(3,7)	0,003		
		H(4,8)	0,096		
2,7-I		N(2,7)	0,403	0,013	
		H(1,8)	0,403		
		H(3,6)	0,21		
		H(4,5)	0,061		

Aus den Daten der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß nicht immer - wie man vielleicht erwarten könnte - das Stickstoffatom einer Nitrogruppe die höchste Kopplungskonstante aufweist. Bei den Radikalanionen von 1,4-I und 2,6-I ist a^N sogar kleiner als a^H_{max}.

Aus Tabelle 4 kann man erkennen, daß sich bei den unsymmetrisch substituierten Substanzen 1,6-I und 1,7-I die Kopplungskonstanten für die beiden Stickstoffkerne stark unterscheiden.

Außerdem wäre zu bemerken, daß die Gesamtbreiten der ESR-Spektren der Radikale von 1,4-I und 2,6-I auffallend klein sind (0,915 mT bzw. 1,403 mT), denn für Nitroaromaten liegen sie sonst meistens zwischen 2 und 3 mT.

Eine weitere Ausnahme bildet das Radikalanion des 1,4-Dinitrobenzols mit 1,07 mT [57,58].

6. Weitere Meßergebnisse und Ermittlung der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten

6.1. Polarographische Messungen

Um das elektrochemische Verhalten der hier verwendeten Nitroverbindungen zu untersuchen und insbesondere um Aussagen über die Stabilität der gebildeten Radikalanionen machen zu können, wurden polarographische Messungen an Hg-Tropfelektroden durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine $Ag/AgNO_3$ (0,01 m)-Elektrode, als Gegenelektrode ein Platinblech, das mit einer Fritte vom restlichen Elektrolyten abgetrennt war. Die Leitsalzkonzentration betrug 0,03 m, die Depolarisatorkonzentration 10^{-4} m. Die Polarogramme wurden mit einem Bruker Polarograph E 310 gemessen und mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet.

Das Potential der $Ag/AgNO_3$ (0,01 m)-Elektrode in DMF gegen die Normalwasserstoffelektrode beträgt 0,41 V [59] (gemessen über das Ferrocen/Ferrocinium-System).

Tabelle 5 enthält die aus den Polarogrammen bestimmten Halbwellenpotentiale der jeweiligen Stufen in DMF, wobei r reversibel und nr nicht reversibel bedeutet (als Reversibilitätskriterium wurde die Differenz von $E_{3/4}$ und $E_{1/4}$ herangezogen). Tritt ein Strommaximum auf, steht der dazugehörige Wert in Klammern. Zusätzlich findet man in der letzten Spalte das Verhältnis der kathodischen Diffusionsgrenzströme, wobei alle Stufenhöhen auf die erste bezogen werden.

Mit 1,2-I und überraschenderweise auch mit 1,3-I konnten keine Messungen durchgeführt werden, weil diese beiden Verbindungen mit DMF reagierten (Rotfärbung der Lösungen). Dies ist auch im Dunkeln und in CH_3CN der Fall. Die Ursache dafür könnte vielleicht sein, daß sich beide Nitrogruppen am selben Ring befinden; deshalb erscheint die Abspaltung von einem der beiden Substituenten günstig. Beim 1,2-I tritt noch zusätzlich sterische Hinderung auf.

In weniger polaren Lösungsmitteln, wie z.B. CH_2Cl_2, ist die Löslichkeit von 1,2-I und 1,3-I zu gering, um Elektronenaustauschmessungen durchführen zu können.

Die erste Stufe, die jeweils der Bildung des zugehörigen Radikalanions entspricht, zeigt bei den halogenhaltigen Substanzen kein reversibles und bei den anderen ein reversibles Verhalten.

Tabelle 5: Halbwellenpotentiale und Verhältnis der kathodischen Diffusionsgrenzstrome

Substanz	$E_{1/2}$[V] 1. Stufe	$E_{1/2}$[V] 2. Stufe	$E_{1/2}$[V] 3. Stufe	$E_{1/2}$[V] 4. Stufe	Verhältnis der kathodischen Diffusionsgrenzströme
2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol	-0,94 nr	-1,17 nr	-	-	1:0,8
2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol	-1,03 nr	-1,24 nr	-	-	1:0,8
2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol	-0,59 nr	-1,47 nr	-	-	1:1,1
2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dinitrobenzol	-1,02 nr	-1,24 nr	-	-	1:0,6
Pentafluornitrobenzol	(-1,36)	-2,04 nr	(-2,82)	-	
Pentachlornitrobenzol	-1,35 nr	-1,65 nr	-1,89 nr	-2,23 nr	1:0,4:0,4:0,5
Pentabromnitrobenzol	-1,31 nr	-1,73 nr	-2,08 nr	-2,34 nr	1:0,4:0,9:0,8
1-I	-1,47 r	-2,29 nr	-	-	1:2,6
2-I	-1,5 r	-2,22 nr	-	-	1:2,9
1,4-I	-0,97 r	-1,2 nr	-2,99 nr	-	1:1:7,7
1,5-I	-1,25 r	-1,46 nr	-2,39 nr	-	1:0,9:5,9
1,6-I	-1,32 r	-1,67 nr	-2,27 nr	-	1:1,1:4,7

Tabelle 5: (Fortsetzung)

Substanz	$E_{1/2}$ [V] 1. Stufe	$E_{1/2}$ [V] 2. Stufe	$E_{1/2}$ [V] 3. Stufe	$E_{1/2}$ [V] 4. Stufe	Verhältnis der kathodischen Diffusionsgrenzströme
1,7-I	-1,17 r	-1,48 nr	-2,16 nr	-2,51 nr	1:1,4:6,2:4,2
1,8-I	-1,37 r	(-2,15)	-	-	
2,6-I	-1,19 r	-1,41 nr	-2,2 nr	-2,58 nr	1:0,8:0,3:6,6
2,7-I	-1,36 r	-1,63 nr	-2,3 nr	-	1:1,1:5,7

Auch Kastening und Vavřička [60] fanden bei der polarographischen Untersuchung von Pentrachlornitrobenzol in Methanol und $NaOCH_3$ als Leitsalz, daß die erste Stufe nicht reversibel ist. Sie interpretierten dieses Ergebnis dahingehend, daß zunächst das entsprechende Radikalanion gebildet wurde. Da nach einiger Zeit in der Lösung Cl^--Ionen nachgewiesen werden konnten, wurde vermutet, daß im vorliegenden Medium Substitution von Cl^- gegen H_3CO^- stattgefunden hatte. Die Nitrogruppe bleibt dagegen unangegriffen, denn ESR-Messungen zeigten während der gesamten Reaktionsdauer drei Linien, die einem Stickstoffkern zuzuordnen sind.
Da jeweils die erste polarographische Stufe der in dieser Arbeit untersuchten stark halogenhaltigen Substanzen nicht reversibel ist, kann der von den beiden Autoren vorgeschlagene Halogenverlust auch hier angenommen werden.
Selbst bei weniger halogenhaltigen Nitrobenzolderivaten wurde dieses Reaktionsschema in DMF bereits diskutiert. So fand man bei der Reduktion von o-Bromnitrobenzol und den verschiedenen Monojodnitrobenzolen in den ESR-Spektren nur das Anion des unsubstituierten Nitrobenzols, während beim m-Bromnitrobenzol noch zusätzlich dessen dazugehöriges Radikal auftrat [61]. Im Fall der drei Monojodisomeren wird an der ersten polarographischen Stufe Jodid abgespalten und an der zweiten das entstandene Nitrobenzol reduziert [61,62,63]. Dagegen wurde beim 2,6-Dichlor- und 2,6-Dibromnitrobenzol in einem Gemisch aus DMF und Wasser keine Eliminierung beobachtet [64]. Das Radikalanion des o-Chlornitrobenzols tritt zwar zunächst in Acetonitril auf, wird aber innerhalb von 45 Min. in das des Nitrobenzols umgewandelt, das bei negativeren Potentialen sofort entsteht. Im Fall des p-Bromnitrobenzols ist die Abspaltung lösungsmittel- und potentialabhängig [65].
Da die in dieser Arbeit untersuchten Nitronaphthalinverbindungen keine Halogene enthalten, entfällt deren leichte Eliminierbarkeit, und die Bildung der zugehörigen Radikalanionen ist reversibel.
Kemula und Sioda [66] fanden bei der Reduktion von 1-I und 2-I in DMF unter Verwendung von $NaNO_3$ als Leitsalz einen reversiblen Einelektronenschritt, der zu stabilen Radikalen führte, gefolgt von einem nicht reversiblen Schritt bei kathodischeren Potentialen.

Bei Polynitroaromaten kann schrittweiser Verlust von Nitrogruppen oder deren aufeinanderfolgende Umwandlung in Aminogruppen vorkommen. Da die

verschiedenen Dinitronaphthaline unterschiedliche Stufenzahlen zeigen, ist ihre Zuordnung nur schwer möglich.
Aus dem Verhältnis der kathodischen Diffusionsgrenzströme kann man die Zahl der bei jeder polarographischen Stufe übertragenen Elektronen entnehmen unter der Annahme, daß alle anderen Bedingungen - wie z.B. Diffusionskoeffizienten der Depolarisatoren oder Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers - gleich bleiben. Da bei der ersten Stufe jeweils das Radikalanion entsteht, also eine Einelektronenreaktion stattfindet, wurden alle anderen Stufenhöhen auf die erste bezogen. Wie man aus Tabelle 5 sehen kann, sind bei allen hier untersuchten Dinitronaphthalinen die ersten beiden Stufen ungefähr gleich groß. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß bei der zweiten jeweils das Dianion gebildet wird.
Beim Versuch, Lösungen von 1,4-I, 1,5-I und 1,8-I in DMF im Grenzstrombereich der ersten Stufe vollständig zu elektrolysieren, wurden sehr viele verschiedene Stoffe gefunden, darunter nicht identifizierter Teer, und je nach Versuchsbedingungen variierten Art und Zahl der Produkte [67].

6.2. Dichtemessungen

Beim Kugelmodell können die Teilchenradien aus Molmasse und Dichte berechnet werden. In der Literatur [68] findet man nur für 1-I die Dichte im festen Zustand angegeben. Deshalb wurden die fehlenden Werte für die Substanzen, bei denen Elektronenaustauschgeschwindigkeiten ermittelt werden konnten, selbst bestimmt.
Die Messungen wurden mit einem Pyknometer in bidestilliertem Wasser durchgeführt, weil die hier untersuchten Nitroverbindungen darin unlöslich sind. Da die Substanzen von Wasser nicht benetzt werden, war es meistens erforderlich, sie zuerst zu schmelzen und wieder erstarren zu lassen, um ihr Untertauchen zu ermöglichen.
Die Dichte des Wassers bei der jeweiligen Meßtemperatur wurde der Literatur entnommen [68].
In Tabelle 6 sind die benötigten Dichten im festen Zustand zusammengestellt.

Tabelle 6: Dichten der Substanzen im festen Zustand, bei denen Elektronenaustauschgeschwindigkeiten bestimmt werden konnten

Substanz	2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol	1-I	2-I	1,4-I	1,5-I	1,6-I	1,7-I	2,6-I	2,7-I
$\varrho\,[g/cm^3]$	1,545	1,332	1,231	0,539	1,339	1,2	0,746	0,855	1,413

6.3. Viskositätsmessungen

Um die eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenubertragungsreaktionen zu erhalten, bedürfen die aus den ESR-Messungen gewonnenen Daten noch einer Korrektur hinsichtlich der Diffusion. Dazu dient Gleichung (11):

$$\frac{1}{k_{ex}} = \frac{1}{k_{korr}} + \frac{1}{k_{diff}} \qquad (11)$$

k_{ex}: experimentell gefundene Geschwindigkeitskonstante
k_{korr}: korrigierte Geschwindigkeitskonstante
k_{diff}: Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion
k_{diff} ist durch Gleichung (12) gegeben:

$$k_{diff} = 4\pi N_L (D_1 + D_2)(r_1 + r_2) \qquad (12)$$

Hierin bedeuten D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten der Teilchen und N_L die Loschmidtsche Zahl. Da in den untersuchten Reaktionen $D_1 = D_2$ und $r_1 = r_2$, erhält man mit der Beziehung

$$D = k_B T/6\pi\eta r \qquad (13)$$

(k_B ist die B o l t z m a n n - Konstante) eine Gleichung für k_{diff}, in der als Meßgrößen nur noch Temperatur T und Viskosität η vorkommen:

$$k_{diff} = 8RT/3\eta \qquad (14)$$

R: Gaskonstante

Tabelle 7: Viskositätsmessungen

2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol			$c = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	273,8	289,5	306,6		323,4
η [cp]	1,139	0,883	0,732		0,57
1-I			$c = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	273,8	290	307,6		324,5
η [cp]	1,145	0,877	0,717		0,555
2-I			$c = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	273,8	291,6	307,6		324,4
η [cp]	1,141	0,856	0,703		0,555
1,4-I			$c = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	273,5	289,6	306,4		323,3
η [cp]	1,143	0,886	0,72		0,571
1,5-I			$c = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	274	289,7	307,5		324,5
η [cp]	1,132	0,878	0,705		0,555
1,6-I			$c = 9{,}7 \cdot 10^{-3}$ m		
T [K]	273,8	291,4	292,3	306,5	323,4
η [cp]	1,144	0,866	0,856	0,719	0,567
1,7-I			$c = 1 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	273,8	290,6	306		323,9
η [cp]	1,143	0,872	0,723		0,562
2,6-I			$c = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ m		
T [K]	273,7	290,8	306,6		323,8
η [cp]	1,131	0,862	0,715		0,562
2,7-I			$c = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ m		
T [K]	273,8	291,9	306,6		323,5
η [cp]	1,167	0,861	0,727		0,562

Für η wurde nicht die Viskosität des Lösungsmittels, sondern die Viskosität der Lösung (mit Leitsalz und jeweiliger Substanz in denselben Konzentrationen wie bei den ESR-Messungen) eingesetzt.
Die Messungen wurden mit einem O s t w a l d - Viskosimeter durchgeführt, an das zwei Schliffe und zwei Stickstoffansätze geschmolzen waren, um sauerstoff- und wasserfrei arbeiten zu können. Die Temperierung erfolgte in einem durchsichtigen Dewargefäß mit Wasser, das von einem Thermostaten der Firma Haake des Typs F 3-C umgepumpt wurde. Ein Thermometer, das sich unmittelbar neben der Kapillare des Viskosimeters befand, diente zur Temperaturablesung. Die Zeit, in der die Lösung von einer Marke zur anderen gelangte, wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Da mit dieser Anordnung keine absoluten, sondern nur relative Werte erhalten werden können, mußte eine Eichung mit DMF durchgeführt werden.

In Tabelle 7 sind die Viskositäten bei den dazugehörigen Temperaturen für alle Verbindungen zusammengestellt, bei denen ESR-Messungen möglich waren. Die Leitsalzkonzentration betrug jeweils 0,04 m, die Substanzkonzentrationen sind in der Tabelle angegeben. Alle Viskositätsdaten sind der Mittelwert aus drei durchgeführten Messungen.
Die Auswertung dieser Messungen erfolgt nach Gleichung (15):

$$\eta = \eta_0 \, e^{E_p/RT} \qquad (15)$$

E_p ist die Aktivierungsenergie der inneren Reibung.
Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß sich die Viskosität bei Zusatz der verschiedenen Substanzen und Leitsalz nur sehr wenig ändert. Wegen der begrenzten Löslichkeit der Nitroverbindungen in DMF konnten die Konzentrationen nicht wesentlich erhöht werden.

6.4. ESR-spektroskopische Elektronenaustauschmessungen

Die Versuchsanordnung der Abb. 2 wurde zur ESR-spektroskopischen Messung des Elektronenaustausches verwendet. Da nur dieser zur Linienverbreiterung beitragen soll, ist die Radikalkonzentration möglichst klein zu halten (in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-4}$ m). Außerdem ist darauf zu achten, daß die Modulationsamplitude nicht höher als etwa 20% der Grundlinienbreite beträgt [69], weil sonst die Möglichkeit besteht, daß nicht alle auftretenden Linien oder Schultern aufgelöst werden und deshalb

eine zu große Geschwindigkeit vorgetäuscht wird. Da die natürlichen Linienbreiten der hier vorkommenden Radikale zwischen den Grenzwerten 0,007 mT bei 1,5-I und 0,032 mT bei 2,5-Dichlor-1,4-Dinitrobenzol liegen, wurde in der Regel eine Modulation von 0,0063 mT gewählt. Eine Verkleinerung des jeweiligen Wertes ergab keine Veränderung der ESR-Spektren mehr.

Zur Auswertung der ESR-Messungen wurden in einen Großrechner unter Angabe der Kopplungskonstanten und der Grundlinienbreite verschiedene Geschwindigkeiten eingegeben. Die auf halbtransparentes Papier ausgedruckten Simulationen vergleicht man durch Aufeinanderlegen mit den Experimenten. Ist der Bereich gefunden, in dem Übereinstimmung zu erwarten ist, wird durch Intervallschachtelung die bestmögliche Anpassung gesucht und der gemessenen Elektronenaustauschgeschwindigkeit gleichgesetzt. Da im mittleren Austauschfall geringfügige Variationen der vorgegebenen Parameter das Aussehen der Simulationen drastisch verändern, ist meistens eine Genauigkeit von 10% bei den gefundenen Werten erreichbar. In der Literatur finden sich mit anderen Auswerteverfahren ähnliche Fehlergrenzen [69].

Um auch die unsymmetrisch substituierten Naphthalinderivate auswerten zu können, war es nötig, das von S t i e g l e r [28] entwickelte Programm auf acht Kopplungskonstanten zu erweitern.

Zur Bestimmung der experimentellen Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches k_{ex} muß der aus den Simulationen ermittelte Wert v durch die durch Einwaage hergestellte Neutralsubstanzkonzentration c_N dividiert werden:

$$k_{ex} = v/c_N \qquad (16)$$

Für alle Substanzen wurden kinetische ESR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen, um die Aktivierungsgrößen der Elektronenübertragung zu erhalten. Dazu dient entweder die A r r h e n i u s - Gleichung [70]

$$k = A\, e^{-E_A/RT} \qquad (17)$$

(hierin ist k die Geschwindigkeitskonstante, A ein präexponentieller Faktor und E_A die Aktivierungsenergie) oder die E y r i n g -

Gleichung [71])

$$k = \frac{\kappa\, k_B\, T}{h\, c^{\ddagger}}\; e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}} \qquad (18)$$

(hierin ist κ der Transmissionskoeffizient, der gleich 1 gesetzt wird, h das Plancksche Wirkungsquantum, $c^{\ddagger}$ die Konzentrationseinheit des aktivierten Komplexes, $\Delta S^{\ddagger}$ die Aktivierungsentropie und $\Delta H^{\ddagger}$ die Aktivierungsenthalpie). Die Auftragung von $\ln \frac{k\, h\, c^{\ddagger}}{k_B\, T}$ gegen 1/T liefert aus der Steigung $\Delta H^{\ddagger}$ und aus dem Achsenabschnitt $\Delta S^{\ddagger}$.

Als Beispiel sind in den Abb. 18 - 24 die experimentellen kinetischen ESR-Spektren des 1-Nitronaphthalins (1-I) bei verschiedenen Temperaturen und die dazu gehörenden simulierten ESR-Spektren dargestellt. (Die Simulationen wurden jeweils mit 1000 Punkten ausgeführt).

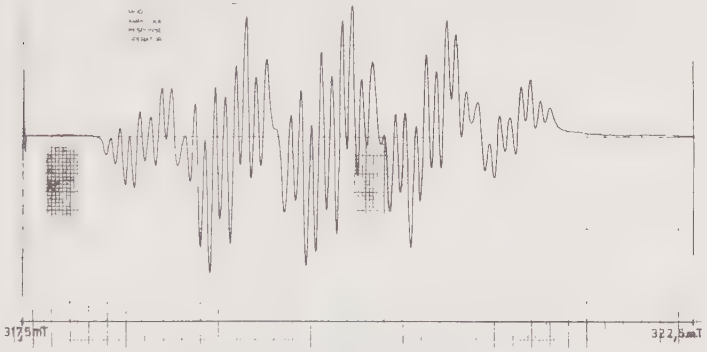


Abb. 18a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 244,8 K; $c_{Neutralsubstanz} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; 317,5-322,5 mT

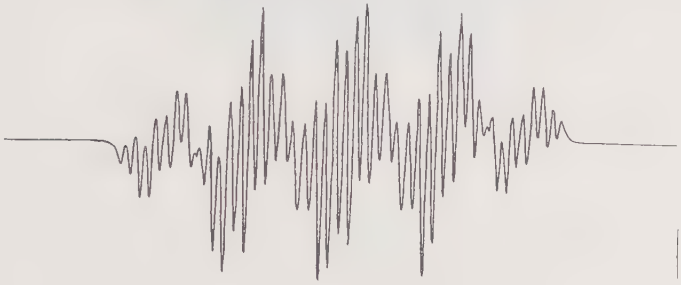


Abb. 18b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 3{,}95 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$

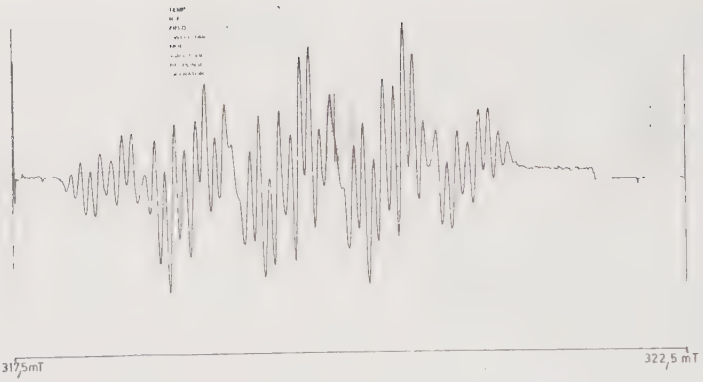


Abb. 19a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 265,6 K; $c_{Neutralsubstanz} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
317,5 - 322,5 mT

Abb. 19b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 4{,}5 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$

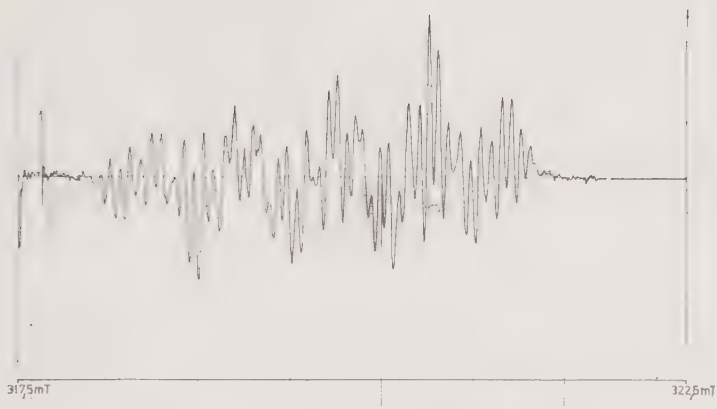


Abb. 20a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 284,8 K; $c_{Neutralsubstanz} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
317,5 - 322,5 mT

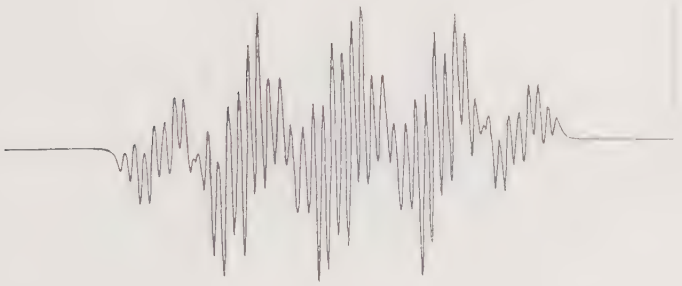


Abb. 20b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 3{,}95 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$

Abb. 21a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 299,7 K; $c_{Neutralsubstanz} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
317,5 - 322,5 mT

Abb. 21b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 7{,}29 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$

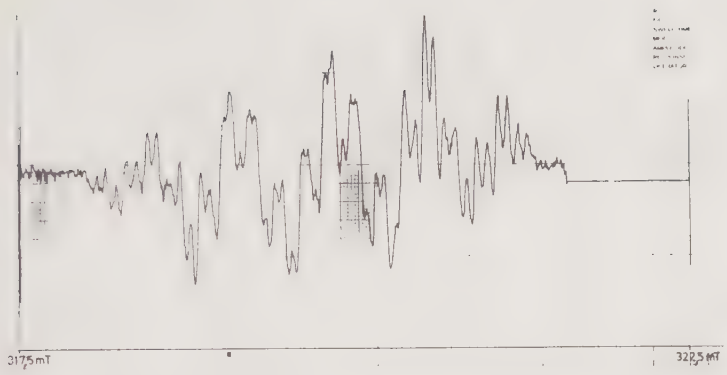


Abb. 22a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 309,9 K; $c_{Neutralsubstanz} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
317,5 - 322,5 mT

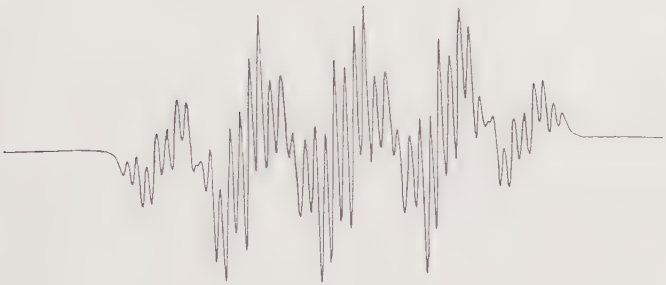


Abb. 22b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 5{,}5 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$

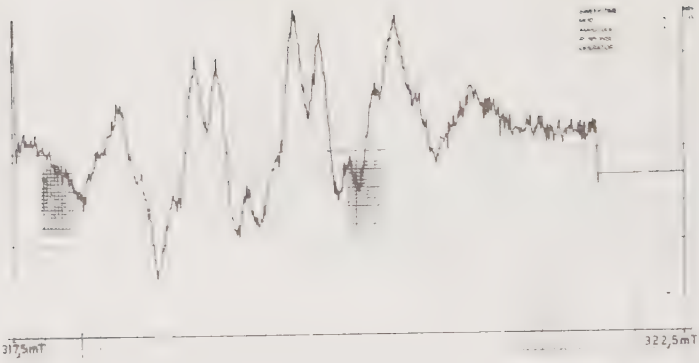


Abb. 23a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 323,5 K; $c_{Neutralsubstanz} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
317,5 - 322,5 mT

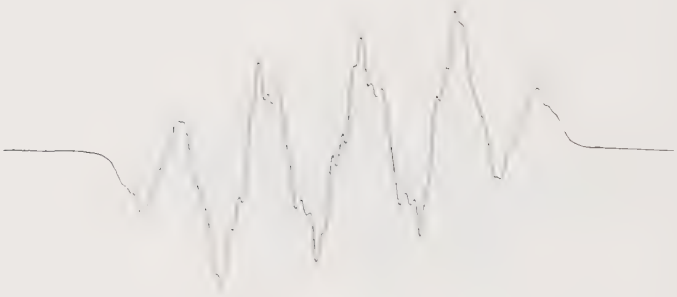


Abb. 23b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 1{,}1 \cdot 10^{7}\ s^{-1}$

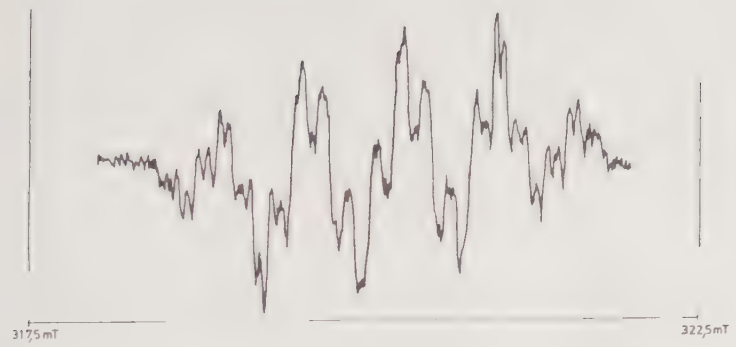


Abb. 24a: Experimentelles kinetisches ESR-Spektrum von 1-I
T = 328,1 K; $c_{Neutralsubstanz} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
317,5 - 322,5 mT

Abb. 24b: Dazugehörige Simulation mit $\nu = 7{,}29 \cdot 10^{6}\ s^{-1}$

In den Tabellen 8 - 15 sind die aus entsprechenden Simulationen gewonnenen experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{ex}, die Geschwindigkeitskonstanten der diffusionskontrollierten Reaktion k_{diff} und die diffusionskorrigierter Geschwindigkeitskonstanten k_{korr} bei der jeweiligen Meßtemperaturen für die einzelnen Stoffe zusammengestellt. k_{diff} wurde nach Gleichung (14) unter Verwendung der gemessenen Viskositäten (s. Abschnitt 5.3.), k_{korr} nach Gleichung (11) berechnet.

Tabelle 8: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 1-Nitronaphthalin (1-I) bei verschiedenen Temperaturen

T [K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
244,8	1,6	27,8	1,7
265,6	1,8	44,7	1,9
284,3	2,6	65,8	2,7
299,7	2,9	86	3,1
309,9	3,6	101,7	3,7
323,5	4,4	125,8	4,6
328,1	4,8	134,5	4,9

Tabelle 9: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 2-Nitronaphthalin (2-I) bei verschiedenen Temperaturen

T [K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
267,3	4,6	46,5	5,1
289,4	5,5	71,9	6
30[illegible]	6,4	93,1	6,9
324,5	8,3	126,9	8,9

Tabelle 10: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 1,4-Dinitronaphthalin (1,4-I) bei verschiedenen Temperaturen

T [K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
292,4	7	75,6	7,7
308,1	8,2	98,5	9
325,3	8,4	128,2	9
328,8	8,6	134,9	9,2
335,1	9,4	147,3	10

Tabelle 11: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 1,5-Dinitronaphthalin (1,5-I) bei verschiedenen Temperaturen

T[K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
246,3	2,8	29,1	3,1
263,5	3,7	43,2	4,1
287,8	5,6	70,1	6,1
303,5	10,9	92,3	12,4
324,5	15,5	128,5	17,6
329,4	16,8	137,9	19,2

Tabelle 12: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 1,6-Dinitronaphthalin (1,6-I) bei verschiedenen Temperaturen

T[K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
292,9	20,9	76,3	28,7
305,1	25,7	94	35,3
310,4	23,3	112,9	37,7
326,8	30,8	132	40,2
333,9	34,2	146,2	44,7

Tabelle 13: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 1,7-Dinitronaphthalin (1,7-I) bei verschiedenen Temperaturen

T[K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
268,8	2,8	48	3
276,9	4	56,6	4,3
292,4	4,9	75,7	5,3
325,3	10,2	129,4	11,1

Tabelle 14: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 2,6-Dinitronaphthalin (2,6-I) bei verschiedenen Temperaturen

T[K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
269,4	20,1	49,1	33,9
292,9	26,7	76,9	40,8
308,6	29,3	100,2	41,4
328,3	32,3	135,3	42,4
334,9	35,3	148,5	46,3
364,3	33,1	216,7	46,2

Tabelle 15: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 2,7-Dinitronaphthalin (2,7-I) bei verschiedenen Temperaturen

T[K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
268,3	8,4	46,4	10,2
291,1	11,2	73,1	13,2
307,6	15,3	97,6	18,2
324	21	127	25,1
332,1	25,2	143,4	30,5

Abb. 25 zeigt die Auftragung von $\ln \frac{k_{korr}\, h\, c^{\neq}}{k_B\, T}$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ für die hier gemessenen Nitronaphthaline.

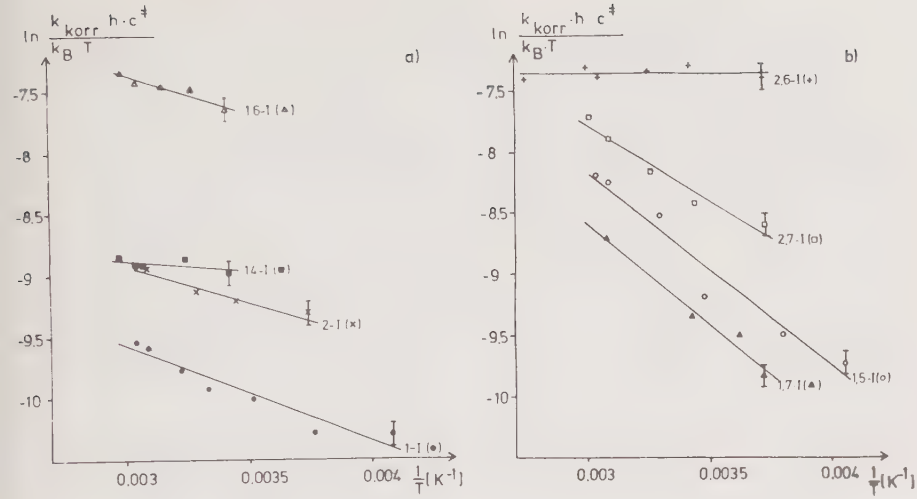


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit von k_{korr} für die hier gemessenen Nitronaphthaline nach Gleichung (18)

Schwierigkeiten bei der kinetischen Auswertung ergaben sich beim 1,8-I. Diese Substanz ist von verschiedenen Autoren elektrochemisch in DMF reduziert und ESR-spektroskopisch untersucht worden [53,54,55,56]. Die von ihnen angegebenen Kopplungskonstanten differierten etwas (s. Kapitel 5, Tabelle 4). In dieser Arbeit wurden die Daten 0,303 mT für die Stickstoffkerne sowie 0,363 mT, 0,095 mT und 0,373 mT für die Protonen verwendet. Die kinetischen Spektren für 1,8-I wurden im Bereich von 246,1 K bis 328,9 K aufgenommen. Die Meßpunkte bei 246,1 K, 261,5 K und 264,5 K waren wegen starker Linienverbreiterung nicht auswertbar, sechs weitere zwischen 285,1 K und 328,9 K ließen sich zwar simulieren, aber die Auftragung von ln k_{ex} gegen 1/T ergab starke Streuungen (Abb. 26).

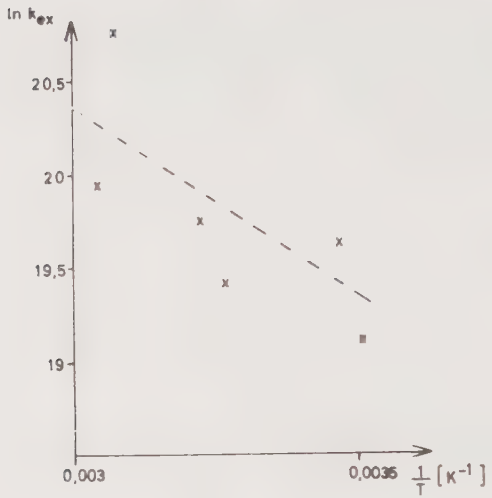


Abb. 26: Auftragung von ln k_{ex} gegen 1/T für 1,8-I

Subramanian und Narasimhan [56] fanden, daß bei tiefen Temperaturen die beiden benachbarten Nitrogruppen nicht frei rotierbar sind und eine von ihnen aus der Ringebene herausgedreht ist. Unter der Annahme, daß dieser Effekt auch bei höheren Temperaturen noch wirksam ist, fände die oben erwähnte Schwierigkeit der Auswertung der Temperaturabhängigkeit eine Erklärung. Die Linienverbreiterungen der untersuchten Spektren des 1,8-I sind also sowohl auf Elektronenaustauschreaktionen als auch auf Behinderung der freien Drehbarkeit zurückzuführen; deshalb sind bei dieser Substanz die kinetischen Messungen nicht interpretierbar.

Wie in Abschnitt 6.1. erwähnt, ist die erste polarographische Stufe bei den hier untersuchten Halogennitrobenzolderivaten nicht reversibel. Damit stimmt überein, daß die Radikale nicht stabil sind. Trotzdem ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß ihre Lebensdauer ausreichend ist, um ESR-Messungen durchführen zu können. Dies war beim 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol der Fall (s. Tabelle 16).

Tabelle 16: Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol bei verschiedenen Temperaturen

T [K]	$k_{ex} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{diff} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]	$k_{korr} \cdot 10^{-8}$ [l/Mol·s]
249,9	1,3	31,9	1,4
272,8	2	52,3	2
294,4	3,2	78,1	3,3
306,3	8	95,3	8,7
330,4	8,9	137	9,5

Abschließend sind noch in Tabelle 17 die aus Steigungen und Achsenabschnitten nach der E y r i n g - Gleichung berechneten Aktivierungsgrößen des Elektronenaustausches $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$ sowie die auf eine gemeinsame Temperatur (298 K) bezogenen $\Delta G^{\neq}$- und k_{korr}-Werte für alle hier gemessenen Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 17: k_{korr}(298 K), $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ und $\Delta G^{\neq}$(298 K) für alle hier gemessenen Verbindungen

Substanz	k_{korr}(298 K)·10^{-8} [l/Mol·s]	$\Delta H^{\neq}$ [kJ/Mol]	$\Delta S^{\neq}$ [kJ/Mol K]	$\Delta G^{\neq}$(298 K) [kJ/Mol]
2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol	4,9	15,7	-26	23,4
1-I	3,3	6,5	-60	24,4
2-I	6,8	4,5	-61	22,6
1,4-I	8,1	1,4	-70	22,2
1,5-I	10	13,2	-28	21,6
1,6-I	31,2	5,4	-45	18,8
1,7-I	6,3	13,7	-31	22,8
2,6-I	39,5	0,02	-61	18,2
2,7-I	16,6	10,2	-34	20,4

6.5. Dipolmomentbestimmung von 2,7-Dinitronaphthalin

Um die Ion-Dipol-Wechselwirkungen beim Elektronenaustausch berücksichtigen zu können, müssen die Dipolmomente bekannt sein. Dies ist für alle hier gemessenen Stoffe bis auf das 2,7-I der Fall.
Das Dipolmoment dieser Substanz wurde in üblicher Weise über die Kapazität eines Kondensators bestimmt, dessen Dielektrikum eine möglichst konzentrierte ($c = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m) Lösung von 2,7-I in Benzol enthält.

Aus den Dielektrizitätskonstanten ergibt sich bei der dazugehörigen Temperatur jeweils die molare Polarisation von 2,7-I, deren Temperaturabhängigkeit das Dipolmoment μ liefert [72].

Tabelle 18: Dielektrizitätskonstanten einer $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m-Lösung von 2,7-Dinitronaphthalin (2,7-I) in Benzol bei den dazugehörigen Temperaturen

T [K]	293,2	298,2	300,1	318,15
ε	2,31	2,3	2,29	2,26

Daraus ergibt sich das Dipolmoment für 2,7-I zu 6,3 D. Wegen der geringen Löslichkeit von 2,7-I in Benzol und wegen Schwankungen der Anzeige des Gerätes liegt der Meßfehler bei $\pm$ 1,2 D.
Tabelle 19 enthält die Dipolmomente der hier untersuchten Nitronaphthaline.

Tabelle 19: Dipolmomente der hier untersuchten Nitronaphthaline

Substanz	μ[D]	Literatur
1-I	3,03 - 3,29	73
	3,31	74
	3,65	75
	3,68	76
	3,83	73
	3,87	77, 78, 79
	3,9	78
	3,91	80, 81
	3,98	78, 82
	4	74, 78
	4,04	83
2-I	4,39	77, 79, 82
	4,4	84
	4,47	79
1,4-I	1,42	77
1,5-I	0	77
	0,6	75
1,6-I	3,69	77
1,7-I	6,45	77
2,7-I	6,3	

7. Diskussion

Für die Interpretation der verschiedenen Elektronenaustauschgeschwindigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Nitroverbindungen soll geprüft werden, ob sich die Daten der Tabelle 17 mit einem der in Kapitel 2 erwähnten Modelle (Kugelmodell, Ellipsoidmodell und Mehrsphärenmodell) erklären lassen. Da im Gegensatz zu den Mono- und Dinitronaphthalinen beim 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol eine sterische Hinderung durch die beiden Chloratome vorliegt, soll dieses zunächst aus der vergleichenden Betrachtung ausgenommen werden.
Nach der Theorie von M a r c u s ist die Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches abhängig von der Ladung und von der Größe der Reaktionspartner. Da hier jeweils der Elektronenübergang zwischen dem Radikalanion und der dazugehörigen Neutralsubstanz gemessen wurde, ist die Ladung immer gleich groß; deshalb bleibt ihr Einfluß unverändert.

Unter den vorliegenden Bedingungen vereinfacht sich Gleichung (1) zu

$$\Delta G^{*} = \frac{\lambda_i + \lambda_o}{4} \qquad (19)$$

7.1. Berechnung der inneren Reorganisationsenergie

Zur Berechnung der inneren Reorganisationsenergie λ_i dient Gleichung (2).
Nach G o r d y [85] besteht zwischen der π-Bindungsordnung P, die in erster Näherung aus H ü c k e l - Rechnungen entommen werden kann, und dem Bindungsabstand q folgender Zusammenhang:

$$P = \frac{a}{q^2} + b - 1 \qquad (20)$$

In Tabelle 20 sind die Konstanten a und b für die jeweilige Bindung aufgeführt.

Tabelle 20: Verwendete Konstanten zur Berechnung der π-Bindungsordnungen

Bindung	$a \cdot 10^{-4}$ [pm^2]	b
Kohlenstoff-Kohlenstoff	6,8	-1,71
Kohlenstoff-Stickstoff	6,48	-2
Stickstoff-Sauerstoff	4,98	-1,45

Weiterhin wurde von G o r d y [86] eine Beziehung zwischen der Kraftkonstante f, dem Abstand q und den Elektronegativitäten X_A und X_B der an der Bindung beteiligten Atome angegeben:

$$f = g(1 + P)\left(\frac{X_A \cdot X_B}{q^2}\right)^{3/4} + h \qquad (21)$$

Hierbei wird $g = 1{,}67 \cdot 10^{-13}$ N m$^{5/2}$, h = 30 N m, X_C = 2,55, X_N = 2,98 und X_O = 3,45 gesetzt.

Aus den Gleichungen (2), (20) und (21) lassen sich die λ_i^∞-Werte für die einzelnen Substanzen berechnen.

Um die Meßwerte von Tabelle 17, die auf 298 K bezogen wurden, mit den verschiedenen Modellen vergleichen zu können, ist es nötig, auch die theoretischen Berechnungen für die gleiche Temperatur durchzuführen. Da für die Kerne die Möglichkeit besteht, tunneln zu können, ist es nicht nötig, daß sie genau die Konfiguration des Übergangszustandes beim Elektronenaustausch einnehmen. Berücksichtigt man dies, erhält man für die Temperaturabhangigkeit der inneren Reorganisationsenergie [87]:

$$\lambda_i^T = \sum_j \left(4\lambda_{ij}^\infty \frac{k_B T}{h \nu_j} \tanh \frac{h \nu_j}{4 k_B T}\right) \qquad (22)$$

ν_j ist die Valenzschwingungsfrequenz der Bindung j. Für ν_j in Gleichung (22) wurden IR-Spektren herangezogen und jeweils der Mittelwert für die C-C-, C-N- und N-O-Bindungen gebildet (Tabelle 21).

Tabelle 21: Wellenzahlen der Valenzschwingungen für die hier untersuchten Nitronaphthaline

Substanz	1-I	2-I	1,4-I	1,5-I	1,6-I	1,7-I	2,6-I	2,7-I
$\frac{1}{\lambda_{C-C}}$ $[cm^{-1}]$	1593	1559	1590	1554	1600	1519	1568	1545
$\frac{1}{\lambda_{C-N}}$ $[cm^{-1}]$	802	822	787	768	801	825	791	808
$\frac{1}{\lambda_{N-O}}$ $[cm^{-1}]$	1425	1440	1433	1431	1430	1436	1435	1440

Tabelle 22 enthält die λ^{∞}_i- und $\lambda_i^{298\ K}$-Daten für die einzelnen Substanzen.

Tabelle 22: λ^{∞}_i- und $\lambda_i^{298\ K}$-Daten für die hier untersuchten Nitronaphthaline

Substanz	1-I	2-I	1,4-I	1,5-I	1,6-I	1,7-I	2,6-I	2,7-I
λ_i^{∞} [kJ/Mol]	17,1	21	15,9	12,1	9,6	13,4	14,7	9,7
$\lambda_i^{298\ K}$ [kJ/Mol]	9,5	11,6	9,1	6,8	5,3	7,5	8,2	5,4

7.2. Bestimmung der äußeren Reorganisationsenergie mit dem Kugelmodell

Zur Ermittlung der äußeren Reorganisationsenergie λ_o nach dem Kugelmodell wird der Teilchenradius benötigt, wobei die Berechnung nach Gleichung (23) mittels der Molmasse M und der Dichte im festen Zustand ϱ die einfachste Möglichkeit darstellt, ihn zu erhalten.

$$r = \left(\frac{3M}{4\pi \varrho N_L}\right)^{1/3} \qquad (23)$$

Aus Tabelle 23 sind die nach dem Kugelmodell berechneten r- und λ_o-Werte bei 298 K ersichtlich.

Tabelle 23: r- und λ_o-Werte bei 298 K nach dem Kugelmodell für die hier untersuchten Nitronaphthaline

Substanz	1-I	2-I	1,4-I	1,5-I	1,6-I	1,7-I	2,6-I	2,7-I
r [pm]	372	382	543	401	416	488	466	394
$\lambda_o^{298\ K}$ [kJ/Mol]	93,8	91,3	64,2	87	83,8	71,6	74,9	88,5

Aus den Tabellen 22 und 23 kann man erkennen, daß für alle Substanzen die äußere Reorganisationsenergie erheblich größer ist als die innere.

7.3. Vergleich der ΔG^{*}(298 K)-Werte nach dem Kugelmodell mit dem Experiment

In Tabelle 24 sind die nach dem Kugelmodell mit Gleichung (19) berechneten ΔG^{*}(298 K)-Daten und die gefundenen $\Delta G^{\ddagger}$(298 K)-Werte von Tabelle 17 für die hier gemessenen Nitronaphthaline zusammengestellt.

Tabelle 24: Vergleich zwischen Kugelmodell und Experiment

Substanz	$\frac{\lambda_i^{298\ K} + \lambda_o^{298\ K}}{4}$ [kJ/Mol]	$\Delta G^{\ddagger}$(298 K) [kJ/Mol]
1-I	25,8	24,4
2-I	25,7	22,6
1,4-I	13,3	22,2
1,5-I	23,0	21,6
1,6-I	22,3	18,8
1,7-I	19,8	22,3
2,6-I	20,8	18,2
2,7-I	23,5	20,4

Zwar stimmen die Berechnungen nach dem Kugelmodell mit den Experimenten größenordnungsmäßig überein, aber bei einer Anordnung der Verbindungen nach steigender Elektronenaustauschgeschwindigkeit bekommt man

eine falsche Reihenfolge.

7.4. Ellipsoidmodell für die äußere Reorganisationsenergie

Eine andere Möglichkeit, die Geometrie organischer Moleküle zu beschreiben, stellt das Ellipsoidmodell dar. Hier werden die reagierenden Teilchen als räumliche Ellipsoide mit der Halbachsen a, b und c betrachtet. Ihr Rauminhalt wird mit elliptischen Integralen erster Ordnung ($F(\varphi, \alpha)$) unter Verwendung von Tabellen berechnet [55]. Nachstehende Substitutionen sind dabei erforderlich:

$$\alpha = \arcsin \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}} \tag{24}$$

$$\varphi = \arcsin \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}} \tag{25}$$

Der mittlere Molekülradius $\overline{r}$ wird dabei definiert durch:

$$\overline{r} = \frac{(a^2 - c^2)^{1/2}}{F(\varphi, \alpha)} \tag{26}$$

Die Halbachsen müssen für jede Verbindung gesondert gewählt werden. a und b erhält man aus den kristallographischen Daten des Naphtalins [56] unter Berücksichtigung der Wirkungsradien für $-H$ [46] und $-NO_2$ [21]. c ist die halbe Dicke eines π-Systems [90]. Da die Geometrie von 2-I nicht mit einem Ellipsoid beschrieben werden kann, wurden dafür bei diesem Modell keine Berechnungen durchgeführt.

Der Reaktionsabstand l kann im Rahmen des Ellipsoidmodells ermittelt werden mit den experimentell gewonnenen $\Delta S^{\ddagger}_{298}$ K-Werten, den S°_{298} K-Daten aus Tabelle 22 und den Gleichungen (3), (19), (27) und (28).

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{*} - RT \ln \frac{c^{\ddagger} \cdot h \cdot Z}{k_B \cdot T} \tag{27}$$

Hierin ist Z der Stoßfaktor, der sich aus Gleichung (28) ergibt.

$$Z = 16\, \overline{r}^2\, N_L \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} \tag{28}$$

In Tabelle 25 sind a, b, c, $\overline{r}$ und l für die einzelnen Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 25: Halbachsen, mittlere Molekülradien und Reaktionsabstände nach dem Ellipsoidmodell für die hier untersuchten Nitronaphthaline

Substanz	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\bar{r}$ [pm]	l [pm]
1-I	625	400	170	387	537
1,4-I	705	430	170	425	613
1,5-I	725	425	170	426	617
1,6-I	710	450	170	432	580
1,7-I	650	510	170	434	660
2,6-I	810	430	170	455	600
2,7-I	760	485	170	460	676

Der kleinstmögliche Reaktionsabstand beträgt 2 c. Die l-Werte aus Tabelle 25 liegen alle höher; sie sind in der Größenordnung von (a + b)/2 und wesentlich kleiner als $2\bar{r}$, wie es dem Kugelmodell entspräche.

Zwar wird die Geometrie organischer Moleküle durch Ellipsoide meistens besser beschrieben als durch Kugeln, aber auch diese Form ist nur eine Annäherung an die Wirklichkeit, was im Fall von 1-I besonders deutlich wird. Außerdem ist die Festlegung der Halbachsen a und b problematisch. Obwohl die Daten für l vernünftig erscheinen, mußten Meßergebnisse herangezogen werden, um die theoretischen Parameter zu erhalten. Eine Voraussage der Elektronenaustauschgeschwindigkeiten ist also bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen mit dem Ellipsoidmodell ohne Kenntnis der $\Delta G^{\neq}$-Werte nicht möglich.

7.5. Beitrag der Ion-Dipol-Wechselwirkung

Mit den Dipolmomenten aus Tabelle 19 und den Reaktionsabständen kann die Ion-Dipol-Wechselwirkung nach Gleichung (29) abgeschätzt werden.

$$E_{\text{Ion-Dipol}} = -\frac{ze\mu N_L \cos\vartheta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon l^2} \cdot \left(1 - \frac{3}{8}\,\frac{l_{\text{Dipol}}^2}{l^2}\right) \qquad (29)$$

l_{Dipol} ist dabei die Länge des Dipols und ϑ der Winkel zwischen seiner Achse und dem Abstand seines Mittelpunktes zu dem des Ions.

In Gleichung (29) wurde für ε nicht die Dielektrizitätskonstante von DMF eingesetzt, sondern der Wert 3, weil sich keine Lösungsmittelmoleküle zwischen den Reaktanden aufhalten [91]. Für das Kugelmodell ist diese Annahme gerechtfertigt, da sich die beiden Teilchen direkt berühren.

Da ϑ nicht bekannt ist, wurde $\cos\vartheta = 1$ gesetzt (Ausrichtung des Dipols auf die Punktladung). Verwendet man die Reaktionsabstände nach dem Kugelmodell, so ergeben sich die Daten der Tabelle 26.

Tabelle 26: Nach dem Kugelmodell berechnete Ion-Dipol-Wechselwirkung

Substanz	1-1	2-1	1,4-1	1,3-1	1,4-1	1,7-1	1,6-1	2,7-1
$-E_{\text{Ion-Dipol}}\left[\frac{kJ}{Mol}\right]$	1	7,3	8,2	8,9	9,1	9,3	10	9,6

$E_{\text{Ion-Dipol}}$ wird in $\Delta G^{\neq}$ gemäß Gleichung (30) einbezogen:

$$\Delta G^{\neq}(298\ K) = \frac{\lambda_i^{298\ K}}{3} + \frac{\lambda_o^{298\ K}}{4} + E_{\text{Ion-Dipol}} \qquad (30)$$

Allerdings erhält man mit den Ion-Dipol-Wechselwirkungen aus Tabelle 26 eine schlechtere Übereinstimmung mit den Meßergebnissen als zuvor.

Für das Ellipsoidmodell bedeutet die zusätzliche Berücksichtigung von $E_{\text{Ion-Dipol}}$ lediglich eine andere Größe der Reaktionsabstände l.

Das ohne $E_{\text{Ion-Dipol}}$ ermittelte l (Tabelle 25) läßt keinen Raum für DMF-Moleküle in Richtung der Verbindungslinie der Reaktanden (berechneter Durchmesser von DMF: 566 pm). Auch beim Ellipsoidmodell mag daher für die Ion-Dipol-Wechselwirkung zunächst eine Dielektrizitätskonstante von 3 angenommen werden.

Dann liefert Gleichung (30) mit den $\lambda_i^{298\ K}$-Daten aus Tabelle 22, λ_o gemäß Gleichung (3) und $E_{\text{Ion-Dipol}}$ gemäß Gleichung (29) ($\cos\vartheta = 1$) nach l aufgelöst schließlich die in Tabelle 27 zusammengestellten neuen Werte l'.

Tabelle 27: Vergleich der Reaktionsabstände nach dem Ellipsoidmodell mit und ohne Berücksichtigung der Ion-Dipol-Wechselwirkung

Substanz	2-I	1,4-I	1,5-I	1,6-I	1,7-I	2,6-I	2,7-I
l' [pm]	713	684	633	739	918	(690)	927
l [pm]	532	613	617	586	666	690	678

l' ist aber in einigen Fällen gegenüber l so stark angestiegen, daß nun ein DMF-Molekül zwischen den beiden Ellipsoiden Platz findet; damit wird die obige Voraussetzung, bei der $\varepsilon = 3$ gesetzt werden durfte, falsch. Eine Vergrößerung von ε bedeutet aber, daß l' sich wieder stark l nähert; deshalb hat eine Einbeziehung von $E_{Ion\text{-}Dipol}$ beim Ellipsoidmodell wenig Sinn.

Schließlich sollte auch die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem von ihm im Neutralmolekül induzierten Dipol berücksichtigt werden. Sie ist durch Gleichung (31) gegeben:

$$E_i = -\frac{\alpha e^2 z_i^2}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2 l^4} \qquad (31)$$

Die Polarisierbarkeit α wird nach Gleichung (32) errechnet:

$$\alpha = 3\varepsilon_0 V_M \frac{n^2-1}{n^2+2} \qquad (32)$$

Hierin steht V_M für das Molvolumen und n für die Brechzahl des Reaktanden.

Führt man E_i noch zusätzlich in Gleichung (30) ein, so lassen sich die l'-Werte aus Tabelle 27 nochmals korrigieren; allerdings sind diese Änderungen vernachlässigbar klein.

7.6. Diskussion nach dem Mehrsphärenmodell

Da bei den Nitronaphthalinen die ΔG^{*} (298 K)-Werte nach dem Kugelmodell nur eine erste Näherung darstellen und die Molekülstruktur nicht berücksichtigt wurde, ist es sinnvoll zu prüfen, ob eine Abhängigkeit der Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten von den Kopplungskonstanten (bzw. Spindichten) besteht, wie es beim Mehrsphärenmodell nach Peover und Powell der Fall ist. Im Gegensatz zum in der vorliegenden Arbeit gemessenen homogenen Elektronenaustausch untersuchten die beiden Autoren den heterogenen Elektronenübergang bei Nitrobenzolderivaten in DMF und fanden, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Lokalisierung der Spindichten an den Stickstoffatomen abnehmen.

Nach diesem Modell spielt hauptsächlich λ_o eine Rolle bei der Elektronenübertragung. Die Verfasser fanden einen linearen Zusammenhang zwischen lg k und $f(a^N)$ (Gleichung (33)).

$$f(a^N) = \frac{1}{r_{NO_2}} \sum \left(\frac{a^N}{|Q^N|}\right)^2 + \frac{1}{r_{Ring}} \left(1 - \sum \left(\frac{a^N}{|Q^N|}\right)^2\right) \qquad (33)$$

Hierin steht r für den jeweiligen Radius der einzelnen Sphären, a^N für die gemessenen Kopplungskonstanten. Peover und Powell setzten für $|Q^N|$ = 2,60 mT (Kopplungskonstante der Stickstoffkerne in aliphatischen Nitroverbindungen. Da sich diese Angabe jedoch auf Acetonitril bezieht und die Kopplungskonstanten lösungsmittelabhängig sind, sollte man besser den Wert 2,63 mT für DMF verwenden [92]).
Es erhebt sich nun die Frage, wie groß r_{Ring} zu wählen ist. Werden die C-H-Abstände und die Wirkungssphären für Wasserstoff dazugerechnet, fällt er zu groß aus, weil dadurch die Kugeln für die Nitrogruppen teilweise einbezogen sind. Nimmt man dagegen den Ringradius so an, daß die Nitrogruppen ausgeschlossen sind, wird er zu klein, weil dann auch die Wasserstoffatome nicht mehr in ihm enthalten sind. Deshalb wurde aus diesen beiden Möglichkeiten ein Mittelwert gebildet (r_{Ring} = 398 pm). Weiterhin bietet sich an, mit Hilfe des Ellipsoidmodells (wobei die Halbachsen a = 424 pm, b = 365 pm und c = 170 pm betragen) nach Gleichung (26) $\bar{r}$ (312 pm) einzusetzen.
Allerdings konnte in keinem Fall eine Beziehung zwischen den lg k_{korr}(298 K)-Werten aus Tabelle 17 und dem von Peover und Powell angegebenen Ausdruck gefunden werden (Abb. 27).

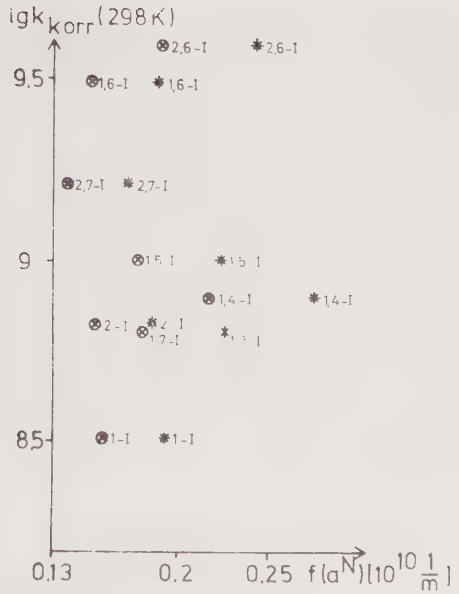


Abb. 27: Auftragung von lg k_{korr}(298 K) gegen $f(a^N)$ (Gleichung (33)); $|Q^N|$ = 2,63 mT; ⊗ : r_{Ring} = 398 pm; ✱ : r_{Ring} = 312 pm

Setzt man in Gleichung (33) $|Q^N|$ = 9,9 mT, so ergibt sich auch damit bei keiner der in Betracht gezogenen Ringgrößen ein Zusammenhang mit den Daten der Tabelle 17 (Abb. 28).

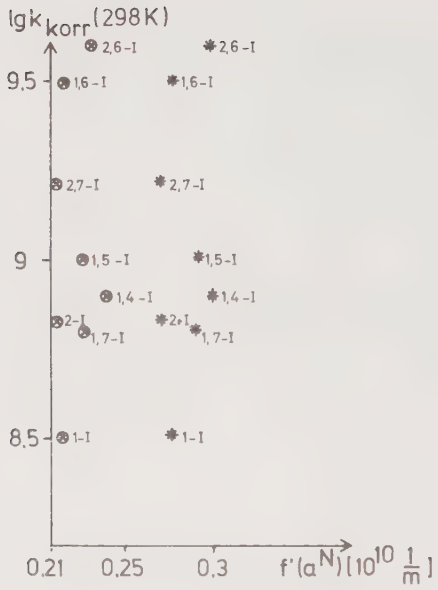


Abb. 28: Auftragung von lg k_{korr}(298 K) gegen f (a^{Li}) (Gleichung (33));
$|Q^N|$ = 9,9 mT
⊗ : r_{Ring} = 398 pm; ✱ : r_{Ring} = 312 pm

7.7. Verschiedene Korrelationsmöglichkeiten zwischen Spindichten und Geschwindigkeitsparametern

Weil bei den in dieser Arbeit gemessenen homogenen Elektronenaustauschvorgängen an Nitroverbindungen die von Reover und Powell postulierte und von ihnen für den heterogenen Fall auch gefundene Abhängigkeit der Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten von den Kopplungskonstanten bzw. Spindichten an den Stickstoffkernen nicht besteht, wurde versucht, diese auf andere Weise zu korrelieren.
Beim Mehrsphärenmodell wird nur die Spindichte an den Stickstoffatomen, aber nicht an den Ringpositionen und an den Sauerstoffatomen berücksichtigt. Wegen des induktiven Effekts der Nitrogruppe tragen bereits die Sauerstoffatome der Neutralsubstanz eine negative Partialladung. Da der Elektronenaustausch mit einem Radikalanion stattfindet, ist aus elektrostatischen Gründen eine Wechselwirkung an den Sauerstoffatomen ungünstig. Das könnte der Grund sein, warum deren Spindichten an der

Reaktion nicht beteiligt sind.

Die Kopplungskonstante ist ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an der betreffenden Position. Deshalb ist es sinnvoll, die jeweils auftretenden maximalen Kopplungskonstanten für Protonen und Stickstoffkerne (a^H_{max} und a^N_{max}) zu wählen, weil die Elektronenaustauschgeschwindigkeit wahrscheinlich abhängig ist von der Konzentrierung des Elektrons an einer Stelle des Moleküls.

Zunächst wurde überprüft, ob zu den Beiträgen, die nach der Marcus-Theorie zur freien Aktivierungsenthalpie auftreten, noch zusätzlich die größten vorkommenden Spindichten im Ring bzw. am Stickstoffatom eine Rolle spielen. Wie allerdings aus den Abb. 29 und 30 ersichtlich ist, gibt es keine lineare Abhängigkeit des Unterschiedes zwischen den experimentellen $\Delta G^{\neq}$(298 K)-Daten und den nach dem Kugelmodell berechneten ΔG^{*}(298 K)-Werten von a^H_{max} bzw. a^N_{max}.

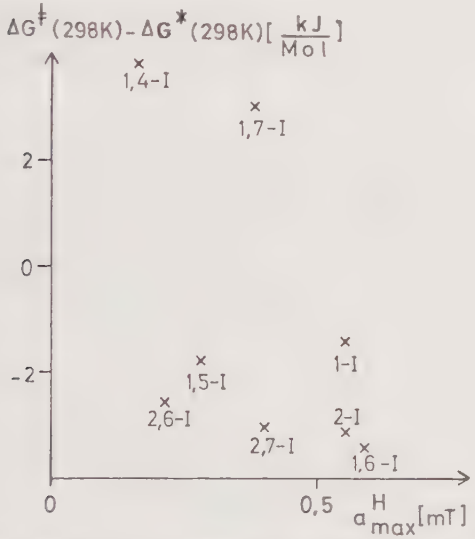


Abb. 29: Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen $\Delta G^{\neq}$(298 K)- und den nach dem Kugelmodell berechneten ΔG^{*}(298 K)-Daten gegen a^H_{max}

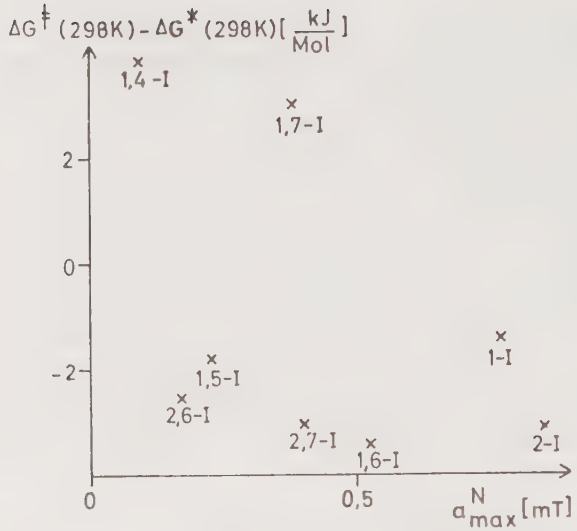


Abb. 30: Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen $\Delta G^{\ddagger}$(298 K)- und den nach dem Kugelmodell berechneten ΔG^{*}(298 K)-Daten gegen a^{N}_{max}

Versucht man, diese Frage im Rahmen des Ellipsoidmodells zu beantworten, muß ein bestimmter Reaktionsabstand festgelegt werden, weil sowohl seine genaue Größe als auch der Beitrag der Spindichte unbekannt sind. Wählt man für 1 als Minimalwert 2 c, so wäre vielleicht noch eine Korrelation mit a^{H}_{max} bzw. a^{N}_{max} denkbar; dagegen ist dies beim Zwischenwert $2\bar{r}$ und beim Maximalwert 2a nicht mehr der Fall (Abb. 31 bzw. Abb. 32).

Abb. 31: Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen $\Delta G^{\ddagger}$(298 K)- und den nach dem Ellipsoidmodell für verschiedene l-Werte berechneten ΔG^{*}(298 K)-Daten gegen a^{H}_{max}
x: l = 2c; •: l = $2\bar{r}$; ✱: l = 2a

Abb. 3a: Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen $\Delta G^{\neq}$(298 K)- und den nach dem Ellipsoidmodell für verschiedene l-Werte berechneten ΔG^{*}(298 K)-Daten gegen a^{N}_{max}

x: l = 2c; • : l = $2\bar{r}$; ✱ : l = 2s

Ein zusätzlicher von den Spindichten herrührender Beitrag zur freien Aktivierungsenthalpie ist also kaum nachzuweisen. So wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Geschwindigkeitsparametern und den Spindichten selbst zu erhalten.
Eine Proportionalität zwischen $\Delta G^{\ddagger}(298\ K)$ und a^{H}_{max} bzw. a^{N}_{max} besteht allerdings nicht (Abb. 33 bzw. Abb. 34).

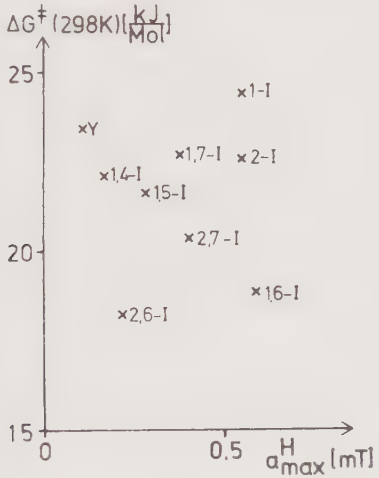


Abb. 33: Auftragung von $\Delta G^{\ddagger}(298\ K)$ gegen a^{H}_{max} ;
Y steht in dieser und den folgenden Abb. für 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol

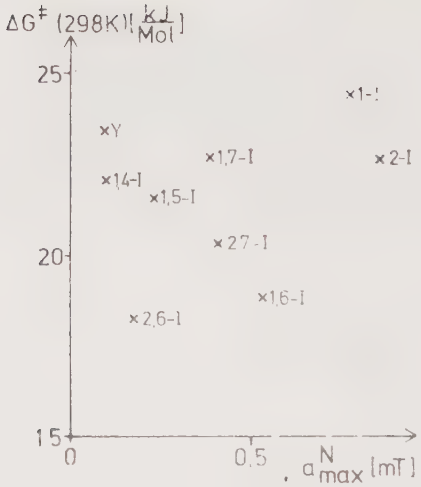


Abb. 34: Auftragung von $\Delta G^{\ddagger}$ (298 K) gegen a^{N}_{max}

Trägt man dagegen $\Delta H^{\ddagger}$ gegen a^{N}_{max} (Abb. 35), so erhält man eine Gerade für alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit Ausnahme des 1,4-I und des 2,6-I

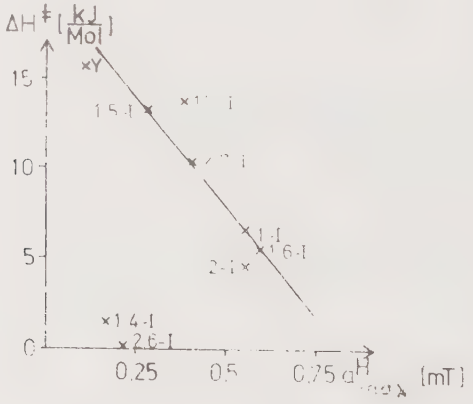


Abb. 35: Zusammenhang zwischen $\Delta H^{\ddagger}$ und a^{N}_{max}

Diese empirisch gefundene Abhängigkeit konnte so gedeutet werden, daß sich beim Übergangszustand Radikalanion und Neutralmolekül nicht parallel zueinander anordnen müssen - wie man es nach der Grenzorbitalmethode erwarten sollte, da in dieser Stellung die Wechselwirkung zwischen den beteiligten Orbitalen besonders günstig ist -, sondern es genügt, wenn sich die reagierenden Teilchen nur mit der für den Elektronenübergang wichtigsten Position (das ist diejenige mit der größten vorkommenden Spindichte) zueinander anordnen. Die Aktivierungsenthalpie für den Elektronenaustausch sinkt mit wachsender Spindichte an dieser Stelle für die einzelnen Verbindungen

Wie in Kapitel 5 bereits erwähnt, weisen die ESR-Spektren der Radikalanionen von 1,4-I und 2,6-I eine geringe Gesamtbreite auf. Das bedeutet, daß es kein Zentrum gibt, an dem die Spindichte besonders konzentriert ist; deshalb wäre die Elektronenübertragung überall denkbar.

Außerdem ist es wegen der gefundenen sehr kleinen $\Delta H^{\neq}$-Werte von 1,4-I und 2,6-I möglich, daß bei diesen Verbindungen ein besonders ausgeprägtes vorgelagertes Assoziationsgleichgewicht eine Rolle spielt. Hierfür spricht, daß die genannten Substanzen verhältnismäßig stark negative Reaktionsentropien zeigen. Nur noch bei 1-I und 2-I liegen ähnlich große $\Delta S^{\neq}$-Werte vor, aber bei diesen beiden Stoffen bleibt jedoch $\Delta H^{\neq}$ positiver. Die Assoziation gerade bei 1,4-I und 2,6-I könnte dadurch begünstigt sein, daß hier wegen der gleichmäßigen Verteilung der Spindichte die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wahrscheinlich ziemlich niedrig ist.

Es besteht auch ein Zusammenhang zwischen $\Delta H^{\neq}$ und a^{N}_{max} (Abb. 36). Wegen der großen Elektronegativität des Sauerstoffes weist das Stickstoffatom der Nitrogruppe in der Neutralsubstanz die höchste positive Partialladung auf. Deshalb erscheint seine Wechselwirkung mit dem entsprechenden Stickstoffatom im Radikalanion günstig. Aus den oben erwähnten Gründen stellen 1,4-I und 2,6-I wieder Ausnahmen dar.

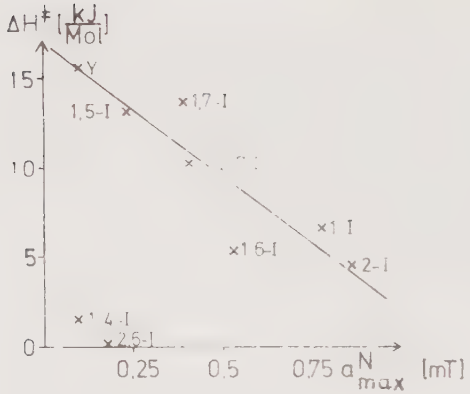


Abb. 36: Zusammenhang zwischen $\Delta H^{\ddagger}$ und a^{N}_{max}

Eine dritte mögliche Korrelation ist die zwischen $\Delta G^{\ddagger}$(298 K) und dem Quotienten aus der jeweiligen maximalen Kopplungskonstante und dem dazugehörigen Spinpolarisationsparameter ($a^{E}_{max} / |Q^{E}|$, wobei E für H oder N steht, Abb. 37). Dies trifft allerdings für 1-I und 2,6-I nicht zu. Wählt man beim 2,6-I als Koordinate nicht die maximale Spindichte, sondern die Summe über alle gemessenen Ringspindichten, so kommt auch dieser dazugehörige Punkt auf der Gerade zu liegen.

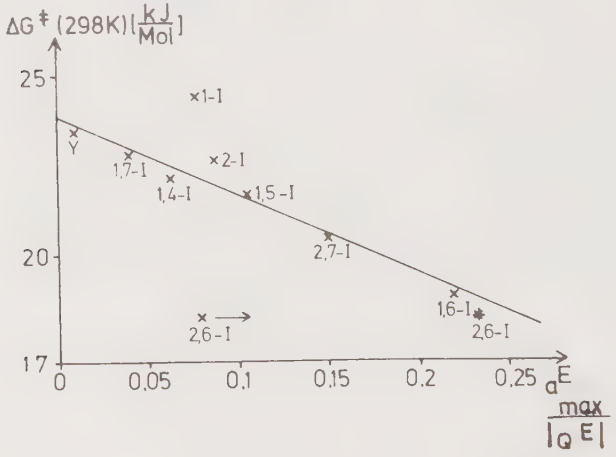


Abb. 37: Zusammenhang zwischen $\Delta G^{\ddagger}$(298 K) und $a^{E}_{max} / |Q^{E}|$

Sind - wie im Radikalanion des 2,7-I - die Stickstoff- und Wasserstoffkopplungskonstanten zufällig gleich groß, ist die höhere Spindichte ($a^H_{max}/|Q^H|$) für den Elektronenaustausch entscheidend, sofern keine weiteren Effekte auftreten. Auch im Radikal des 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzols ist $a^H \approx a^N$ (s. Abschnitt 5.1.1.), aber hier ist die niedrigere Spindichte ($a^N_{max}/|Q^N|$) im Rahmen dieser Korrelation ausschlaggebend. Die Erklärung hierfür wäre vielleicht die sterische Hinderung an den unsubstituierten Ringpositionen durch je ein benachbartes Chloratom und eine benachbarte Nitrogruppe. Daher sollte der Elektronenübergang beim 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol nicht an den Stellungen 3 oder 6 stattfinden, sondern am räumlich leichter zugänglichen Stickstoffatom, obwohl es die niedrigere Spindichte aufweist.

Das andersartige Verhalten von 2,6-I könnte dabei vielleicht so gedeutet werden, daß die höchste vorkommende Spindichte zu niedrig ist; deshalb wäre eine Beteiligung aller Ringstellen am Elektronenaustausch erforderlich. Analog zu P e o v e r und P o w e l l wurde also 2,6-I in drei Sphären aufgeteilt (die Nitrogruppen und der Ring), aber während bei den beiden Autoren die Spindichte am Stickstoff die Elektronenübertragungsgeschwindigkeit bestimmt, wäre hier die des Ringes entscheidend. Dagegen ist im Fall des Radikalanions von 1,4-I, dessen maximale Kopplungskonstante ebenfalls relativ klein ist, der Hauptanteil der Spindichte an dem Sechsring zu finden, an den die zwei Nitrogruppen gebunden sind. Da aber der andere Sechsring nur einen geringen Beitrag zu $\Delta G^{\neq}$ liefern würde, verhält sich 1,4-I bei dieser Korrelation wie die übrigen Dinitronaphthaline.

Nur dann, wenn als Koordinate für 2-I und 1,7-I die größte Spindichte an den jeweiligen Stickstoffatomen gewählt wird und nicht die größte vorkommende Spindichte überhaupt, liegen die Punkte für diese beiden Stoffe auf der Gerade der Abb. 37. Dieses Verhalten erscheint ebenso unklar wie die Tatsache, daß 1-I nicht darauf paßt.

Von den drei gefundenen Beziehungen ist vermutlich die Abhängigkeit der $\Delta H^{\neq}$-Werte von der größten vorkommenden Kopplungskonstante der Protonen (d.h., von der größten vorkommenden Spindichte) entscheidend für den Elektronenaustausch (Abb. 35).

Untersucht man eine Reihe von Verbindungen mit gleich großen Molekülen, so liefert die M a r c u s - Theorie immer annähernd dasselbe $\Delta G^{\neq}$;

vielleicht ist es deshalb sinnvoll, die nach M a r c u s berechneten Parameter stets gleich zu setzen und die individuellen Unterschiede der Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten mit der Spindichte zu korrelieren.

8. Anhang

8.1. Darstellung der Halogenverbindungen

8.1.1. Darstellung von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol

Die Darstellung von 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol geht aus von 2,5-Dichloranilin (von Firma Merck-Schuchardt). Zunächst erfolgt eine Acetylierung nach der Methode von K a u f m a n n [93]. Das entstandene 2,5-Dichloracetanilid wird mit Salpetersäure zum 2,5-Dichlor-4-nitroacetanilid nitriert [94] und dieses dann mit Schwefelsäure verseift.

Die Oxidation des so erhaltenen 2,5-Dichlor-4-nitroanilins zum 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol wird analog dem Verfahren von W i t t und K o p e t s c h n i [95] durchgeführt. Dazu werden 2 g 2,5-Dichlor-4-nitroanilin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 0,08 g $AgNO_3$ in 146,8 ml Wasser hinzugegeben. Bei einer Temperatur von 40 - 45°C trägt man allmählich 51,3 g $(NH_4)_2S_2O_8$ ein. Es scheidet sich ein bräunlichgelber Niederschlag aus, der nach 22 Std. abfiltriert wird. Der Rückstand wird gründlich mit Wasser gewaschen und dreimal mit insgesamt 300 ml Äthanol extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man das erhaltene gelbe Produkt aus Äthanol und Chloroform um.

F: 117,5°C Literatur: 117,5 [96] - 119°C [94]

8.1.2. Darstellung von 2,6-Dichlor-1,4-dinitrobenzol

Als Ausgangsstoff wird 2,6-Dichlor-4-nitroanilin (von Firma Aldrich) verwendet.
Bei einer Temperatur von 80°C werden 3,6 g 2,6-Dichlor-4-nitroanilin in der geringstmöglichen Menge Eisessig gelöst, um einen Niederschlag während der Reaktion zu verhindern (in diesem Fall 236 ml). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur läßt man unter Rühren 100 ml 30%-iges H_2O_2 zutropfen. Nach Zugabe von 4 ml konzentrierter Schwefelsäure wird 17 Std. lang bei 80°C auf dem Wasserbad gerückflußt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man die Mischung in 400 ml Wasser. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert.

F: 112°C Literatur: 114°C [94]

8.1.3. Darstellung von 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol

Durch direkte Nitrierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (von Firma Roth) bekommt man 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol [97].

F: 235°C Literatur: 232°C [97]

8.1.4. Darstellung von 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dinitrobenzol

Die Herstellung erfolgt durch Bromierung von Benzol und anschließende Nitrierung [98].

F: 315°C Literatur: 317°C [98]

8.1.5. Darstellung von Pentabromnitrobenzol

Bromierung des 3,5-Dibromanilins (von Firma ICN Pharmaceuticals) führt zum Pentabromanilin [99, 100].
Daraus erhält man durch Oxidation Pentabromnitrobenzol. Dazu werden 2,387 g Pentabromanilin in einem Gemisch aus 1400 ml Eisessig und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man unter Rühren die erforderliche Menge (184 ml) 30%-iges H_2O_2 hinzu und kocht 7 Std. auf dem Wasserbad bei 70°C. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht stehen und gießt sie dann auf Eis. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert.

F: 234°C Literatur: 234 - 235°C [101]

8.2. Darstellung der Dinitronaphthaline

8.2.1. Darstellung von 1,2-Dinitronaphthalin

Ausgehend vom 2-Nitrosonaphthol-1 (von Firma EGA-Chemie) wird 1,2-Dinitronaphthalin synthetisiert [102] über die Stufen 2-Nitronaphthol-1 [103] und 2-Nitronaphthylamin-1 [104].

F: 159°C Literatur: 162°C [105]

8.2.2. Darstellung von 1,4-Dinitronaphthalin

1,4-Dinitronaphthalin wird aus 1-Nitronaphthalin (von Firma Fluka) über 4-Nitronaphthylamin-1 gewonnen [106].

F: 132,3°C Literatur: 134°C [102]

8.2.3. Darstellung von 1,6-Dinitronaphthalin

Direkte Nitrierung von 2-Nitronaphthalin ergibt 1,6-Dinitronaphthalin und in geringer Ausbeute 1,7-Dinitronaphthalin [107].

F: 164°C Literatur: 160 - 166,5°C [107, 108]

8.2.4. Darstellung von 1,7-Dinitronaphthalin

Aus den bei der Erzeugung von 1,6-Dinitronaphthalin angefallenen Mutterlaugen wird 1,7-Dinitronaphthalin wie in der Literatur beschrieben [107] isoliert.

F: 154°C Literatur: 156°C [107, 109]

8.2.5. Darstellung von 2,6-Dinitronaphthalin

2,6-Dihydroxynaphthalin (von Firma EGA-Chemie) kann über 2,6-Diaminonaphthalin in 2,6-Dinitronaphthalin umgewandelt werden [110].

F: 278°C Literatur: 279°C [111]

9. Literaturverzeichnis

1) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London A 134, 137-154 (1931).
2) W. F. Libby, J. Phys. Chem. 56, 863-868 (1952).
3) R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966-978 (1956).
4) R. A. Marcus, J. Phys. Chem. 67, 853-857 (1963).
5) R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. 15, 155-196 (1964).
6) R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 43, 679-701 (1965).
7) R. A. Marcus, Electrochimica Acta 13, 995-1003 (1968).
8) R. A. Marcus in E. D. Goldberg, Dahlem Workshop on the Nature of Seawater, S. 477-504, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1975.
9) R. A. Marcus in P. A. Rock, Special Topics in Electrochemistry, S. 161-179, Elsevier, Amsterdam, 1977.
10) V. G. Levich und R. R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR 124, 123-126 (1959).
11) V. G. Levich und R. R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR 133, 158-161 (1960).
12) R. R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR 133, 1368-1371 (1960).
13) V. G. Levich und R. R. Dogonadze, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 193-214 (1961).
14) R. R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nauk SSSR 142, 1108-1111 (1962).
15) V. G. Levich, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 4, 249-371 (1966).
16) R. R. Dogonadze in N. S. Hush, Reactions of Molecules at Electrodes, S. 135-225, John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1971.
17) R. R. Dogonadze und A. M. Kuznetsov, J. Electroanal. Chem. 65, 545-552 (1975).
18) J. M. Hale in N. S. Hush, Reactions of Molecules at Electrodes, S. 229-257, John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1971.
19) P. Delahay und A. Dziedzic, J. Chem. Phys. 81, 3678-3683 (1984).
20) M. J. Powers und T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 102, 1289-1297 (1980).
21) M. E. Peover und J. S. Powell, J. Electroanal. Chem. 20, 427-433 (1969).
22) G. Grampp, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1981).
23) P. A. Malachesky, T. A. Miller, T. Layloff und R. N. Adams, Exch. React. Proc. Symp. 151-171 (1965).
24) T. Layloff, T. A. Miller, R. N. Adams, H. Fah, A. Horsfield und W. Proctor, Nature 205, 382-383 (1965).

25) T. A. Miller und R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 88, 5713-5714 (1966).

26) R. L. Ward und S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. 79, 2086-2090 (1957).

27) S. I. Weissman, Z. Elektrochem. 64, 47-50 (1960).

28) G. Stiegler, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1983).

29) F. Wolf und J. Schönhut, Mitteilungsblatt des Regionalen Rechenzentrums Erlangen, 1980.

30) L. G. Stoodley, J. Electron. Control 14, 531-546 (1963).

31) I. B. Goldberg, A. J. Bard und S. W. Feldberg, J. Phys. Chem. 76, 2550-2559 (1972).

32) H. Erhard, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1975).

33) JEOL-ESR-Spektrometer, Gebrauchsanleitung.

34) P. H. H. Fischer und C. A. McDowell, Mol. Phys. 8, 357-362 (1964).

35) K. H. Hausser, A. Häbich und V. Franzen, Z. Naturforsch. 16a, Teil A, 836-838 (1961).

36) T. Kitagawa, T. Layloff und R. N. Adams, Anal. Chem. 36, 925-926 (1964).

37) Broschüre der Fa. Merck "Trocknen im Labor", Darmstadt.

38) K. Möbius, Z. Angew. Phys. 27, 534-539 (1964).

39) J. Chambers und R. N. Adams, J. Electroanal. Chem. 9, 400-407 (1965).

40) L. C. Allen, Nature 196, 663-664 (1962).

41) G. Grampp und C. A. Schiller, Anal. Chem. 53, 560-562 (1981).

42) G. Stiegler, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1979).

43) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 764-770 (1956).

44) H. M. McConnell und D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. 28, 107-117 (1958).

45) F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, S. 105, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1967.

46) P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 39, 609-629 (1963).

47) A. D. McLachlan, Mol. Phys. 4, 49-56 (1961).

48) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band III, S. 4, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970.

49) A. D. McLachlan, Mol. Phys. 2, 271-284 (1959).

50) C. J. W. Gutch, W. A. Waters und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. B 1261-1267 (1970).

51) P. Fürderer und F. Gerson, Helv. Chim. Acta 59, 2492-2498 (1976).

52) R. E. Dessy, M. Kleiner und S. C. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 91, 6800-6804 (1969).

53) P. H. H. Fischer und C. A. McDowell, Can. J. Chem. 43, 3400-3405 (1965).

54) E. Brunner, R. Mücke und F. Dörr, Z. Physik. Chem. N. F. 50, 30-37 (1966).

55) F. Gerson und R. N. Adams, Helv. Chim. Acta 48, 1539-1545 (1965).

56) J. Subramanian und P. T. Narasimhan, J. Chem. Phys. 56, 2572-2581 (1972).

57) P. Ludwig, T. Layloff und R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 86, 4568-4573 (1964).

58) R. G. Parrish, G. S. Hall und W. M. Gulick, Mol. Phys. 26, 1121-1131 (1973).

59) H.-M. Koepp, H. Wendt und H. Strehlow, Z. Elektrochem. 64, 483-491 (1960).

60) B. Kastening und S. Vavřička, J. Electroanal. Chem. 29, 195-202 (1971).

61) T. Kitagawa, T. P. Layloff und R. N. Adams, Anal. Chem. 35, 1086-1087 (1963).

62) L. Holleck und D. Becher, J. Electroanal. Chem. 4, 321-331 (1962).

63) J. G. Lawless und M. D. Hawley, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 21, 365-375 (1969).

64) T. Kitagawa und R. Nakashima, Rev. Polarography (Kyoto) 13, 115-119 (1966).

65) T. Fujinaga, Y. Deguchi und K. Umemoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 822-828 (1964).

66) W. Kemula und R. Sioda, Naturwissenschaften 50, 708-709 (1963).

67) C. Tüzün und T. Pekel, Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara, Ser. B 26(2), 9-15 (1980).

68) R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 57. Auflage, CRC Press, Cleveland/Ohio, 1977.

69) G. Malinowsky Jr., W. H. Bruning und R. G. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 92, 2665-2672 (1970).

70) W. J. Moore und D. O. Hummel, Physikalische Chemie, 1. Auflage, S. 421, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1973.

71) H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107-115 (1935).

72) P. Debye, Physik. Z. 13, 97-100 (1912).

73) S. K. K. Jatkar und V. K. Phansalkar, J. Univ. Poona, Sci. Technol. No. 22, 65-68 (1962).

74) R. W. Rampolla und C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 80, 1057-1061 (1958).

75) K. Højendahl, Physik. Z. 30, 391-397 (1929).

76) R. C. Sahney, R. M. Beri, H. R. Sarna und M. Singh, J. Indian Chem. Soc. 26, 329-334 (1949).

77) T. Shimozawa und Y. Morino, Nippon Kagaku Zasshi 81, 20-21 (1960).

78) J. Y. H. Chau und R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. 2300-2302 (1957).

79) T. Fujita, K. Koshimizu und T. Mitsui, Tetrahedron 23, 2633-2639 (1967).

80) N. Nakata, Chem. Ber. 64 B, 2059-2069 (1931).

81) N. Nakata, Bull. Chem. Soc. Jap. 10, 318-323 (1935).

82) R. J. W. Le Fèvre und A. Sundaram, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 4756-4770 (1962).

83) H. H. Huang und S. C. Ng, J. Chem. Soc. B, 582-587 (1968).

84) E. Hertel, Z. Elektrochem. 47, 813-819 (1941).

85) W. Gordy, J. Chem. Phys. 15, 305-310 (1947).

86) W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305-320 (1946).

87) B. S. Brunschwig, J. Logan, M. D. Newton und N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 102, 5798-5809 (1980).

88) E. Jahnke, F. Emde und F. Lösch, Tafeln höherer Funktionen, 7. verb. Auflage, S. 55, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1966.

89) S. C. Abrahams, J. M. Robertson und J. G. White, Acta Cryst. 2, 238-244 (1949).

90) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. verb. Auflage, S. 246, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964.

91) J. G. Kirkwood und F. H. Westheimer, J. Chem. Phys. 6, 506-512 (1938).

92) A. V. Il'yasov, Y. A. Levin, A. S. Mukhtarov, M. S. Skorobogatova und A. A. Barlev, Zh. Strukt. Khim. 19, 69-74 (1978).

93) A. Kaufmann, Chem. Ber. 42, 3480-3483 (1909).

94) A. F. Holleman, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 39, 435-480 (1920).

95) O. N. Witt und E. Kopetschni, Chem. Ber. 45, 1134-1154 (1912).

96) A. L. Macleod, M. C. Pfund und M. L. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc. 44, 2260-2270 (1922).

97) V. S. F. Berckmans und A. F. Holleman, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 44, 851-860 (1925).
98) A. Scheufelen, Liebigs Ann. Chem. 231, 152-194 (1885).
99) W. Körner, Jahresber. Fortschr. Chem. 299-366 (1875).
100) W. Körner, Gazz. chim. ital. 4, 305-446 (1874).
101) P. Jacobson und A. Loeb, Chem. Ber. 33, 702-706 (1900).
102) H. H. Hodgson, A. P. Mahadevan und E. R. Ward in Org. Syntheses, 3. Auflage, Coll. Vol. III, S. 341-343, John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1962.
103) H. H. Hodgson und E. Kilner, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 125, 807-811 (1924).
104) H. H. Hodgson und E. Kilner, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 129, 7-9 (1926).
105) H. H. Hodgson und H. S. Turner, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 391-394 (1943).
106) C. C. Price und S.-T. Voong in Org. Syntheses, 3. Auflage, Coll. Vol. III, S. 664-665, John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1962.
107) V. Veselý und M. Jakeš, Bull. Soc. chim. France 33, 952-955 (1923).
108) H. H. Hodgson und H. S. Turner, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 86-89 (1943).
109) V. Veselý und K. Dvořák, Bull. Soc. chim. France 33, 319-333 (1923).
110) J. Chatt und W. P. Wynne, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 33-36 (1943).
111) V. Veselý und M. Jakeš, Bull. Soc. chim. France 33, 942-952 (1923).

Lebenslauf

Gerd von Coll,
geboren am 10.4.1955 in Nürnberg als Sohn des Diplom-Volkswirts Dr. Willy von Coll und seiner Ehefrau Dr. Inge von Coll, geb. Puchtler.

Besuch der Volkshauptschule in Nürnberg von September 1961 - Juli 1965.

Anschließend Übertritt in das Dürer-Gymnasium in Nürnberg. Nach Überspringen der 8. und 12. Klasse Ablegung der Reifeprüfung im Juni 1972 in diesem Gymnasium.

Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg seit Oktober 1972.

Ablegung der Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 26.1.1977.

Ablegung der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 26.7.1979.

Anfertigung der Diplomarbeit "Untersuchung von Zwischenprodukten bei der Bildung von Chinondiiminen und ihrer Reaktion mit Sulfit" unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg bis September 1980.
Seit Oktober 1980 Arbeit an der vorliegenden Dissertation.

COPY-SHOP
Pfarrstraße 9
8520 Erlangen Tel. 28525